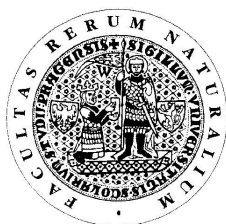


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Sabina Petrášová

CHARAKTERIZACE POLY(1,4-DIETHYNYLBENZEN)U
METODOU IGC

Characterization of poly(1,4-diethynylbenzene) by IGC
method

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Praha 2011

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci vypracovala samostatně pod vedením školitele Doc. RNDr. Jana Sedláčka, Dr. a školitele-konzultanta RNDr. Radomíra Čabaly, Ph.D. a že jsem všechny použité prameny řádně citovala. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne

.....

podpis

DĚKUJI

zejména svému školiteli Doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. a školiteli-konzultantovi RNDr. Radomíru Čabalovi, Ph.D. za jejich čas, ochotu, cenné rady a odborné vedení teoretické i experimentální části mé diplomové práce. Děkuji také své rodině a příteli za psychickou podporu, kterou mi poskytovali.

Klíčová slova

Inverzní plynová chromatografie (IGC), konjugované polymery, polyacetyleny, polymerní sítě, poly(1,4-diethynylbenzen), termodynamické vlastnosti, disperzní interakce, acidobazické interakce.

Keywords

Inverse gas chromatography (IGC), conjugated polymers, polyacetylenes, polymer networks, poly(1,4-diethynylbenzene), thermodynamics properties, disperse interactions, acid-base interactions.

Abstrakt

Cestou řetězové koordinační polymerizace katalyzované komplexem $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ byl 1,4-diethynylbenzen transformován na poly(1,4-diethynylbenzen) (polymer π -konjugovaného typu) ve formě nerozpustné polymerní sítě. Termodynamické vlastnosti a acidobazické charakteristiky připraveného poly(1,4-diethynylbenzen)u byly studovány metodou inverzní plynové chromatografie (IGC) v teplotním rozsahu 80-100 °C. Retenční data vybraných testovacích látek byla použita ke stanovení sorpčních Gibbsových energií, sorpčních entalpií, jejich acidobazických a disperzních složek a dále pak ke stanovení disperzní složky povrchové energie a parametrů K_A , K_D , AN_{HPS} a DN_{HPS} kvantifikujících acidobazický charakter studovaného polymeru.

Výsledky ukázaly, že poly(1,4-diethynylbenzen) interaguje ochotněji s Lewisovými bázemi než Lewisovými kyselinami. Experimentálně zjištěné hodnoty sorpční entalpie byly použity ke stanovení parametrů K_A a K_D , které poly(1,4-diethynylbenzen) řadí mezi materiály s mírně kyselým charakterem. Tento závěr potvrzuje i metoda podle H. P. Schreibera využívající ke stanovení acidobazických vlastností materiálu parametry AN_{HPS} a DN_{HPS} určené z primárních retenčních dat.

Pomocí infračervené spektroskopie bylo dokázáno, že poly(1,4-diethynylbenzen) obsahuje nezanedbatelné množství postranních nezreagovaných ethynylových skupin, které jsou zřejmě zodpovědné za mírně kyselý charakter určený metodou IGC.

Termickou modifikací poly(1,4-diethynylbenzen)u, při které dochází k téměř kvantitativní transformaci volných ethynylových skupin na fenylen-butenyn-fenylenové spojky, bylo dosaženo ztráty mírně kyselého charakteru polymeru, což potvrzuje původní předpoklad, že za mírně kyselý charakter polymeru jsou zodpovědné volné ethynylové skupiny.

Abstract

Poly(1,4-diethynylbenzene) (π -conjugated polymer) was prepared as an insoluble polymer network via chain coordination polymerization of 1,4-diethynylbenzene catalyzed with [Rh(NBD)acac] complex. Thermodynamic properties and acid-base characteristics of the prepared poly(1,4-diethynylbenzene) were studied by means of Inverse Gas Chromatography (IGC) in the temperature range 80-100 °C. Retention data of selected testing substances were used to determine the Gibbs energy of sorption, the sorption enthalpy and their acid-base and disperse parts as well as the disperse contribution to the surface energy and parameters of K_A , K_D , AN_{HPS} and DN_{HPS} quantifying the acid-base character of the studied polymer.

The results showed that poly(1,4-diethynylbenzene) interacted more efficiently with Lewis bases than with Lewis acids. The values of experimental sorption enthalpy were used for the determination of the parameters K_A and K_D . Values of these parameters classify poly(1,4-diethynylbenzene) as the material with a slightly acid character. This conclusion is further supported by the results of H. P. Schreiber method based on the application of AN_{HPS} and DN_{HPS} parameters for the evaluation of the acid-base properties of the material.

The infrared spectroscopy proved that poly(1,4-diethynylbenzene) contained significant amount of non-reacted ethynyl side groups. Free ethynyl side groups are assumed to be responsible for the slight acid character of the polymer resulting from the application of the IGC method.

The thermal modification of poly(1,4-diethynylbenzene) resulted in virtually quantitative transformation of free ethynyl side groups to phenylene-butenyn-phenylene linkers. Thermal modification led to the loss of the slightly acid character of the polymer, which confirmed the above assumption that for the slightly acid character of the polymer the free ethynyl side groups were responsible.

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK	9
1 ÚVOD	12
1.1 Cíl práce	13
2 TEORETICKÁ ČÁST	14
2.1 Úvod k polymerům	14
2.1.1 Konjugované vs. nekonjugované polymery	14
2.1.2 Konjugované polymery	14
2.1.2.1 Konjugované polymery odvozené od substituovaných acetylenů	15
2.1.3 Využití konjugovaných polymerů	16
2.1.4 Polymerní sítě	16
2.1.5 Polymerní sítě odvozené od acetylenických monomerů	17
2.2 Inverzní plynová chromatografie	19
2.3 Termodynamika a sledované veličiny při IGC	20
2.3.1 Gibbsova sorpční energie	20
2.3.2 Sorpční entalpie	22
2.3.3 Přehled metod pro charakterizaci acidobazických vlastností polymeru	23
2.3.3.1 Metoda vyjádření acidobazických vlastností materiálu podle H. P. Schreibera	23
2.3.3.2 Metoda vyjádření acidobazických vlastností materiálu podle Saint-Floura a Papirera	24
2.3.4 Disperzní složka povrchové energie	25
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1 Použité chemikálie a materiály	27
3.2 Syntéza polymeru	29
3.2.1 Použité přístroje a pomůcky	29
3.2.2 Pracovní postup	29
3.2.3 Charakterizace polymeru pomocí infračervené spektroskopie	29

3.3 Inverzní plynová chromatografie	30
3.3.1 Použité přístroje a pomůcky	30
3.3.2 Testovací látky	30
3.3.3 Pracovní postup	31
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	33
4.1 Příprava polymeru	33
4.1.1 Příprava poly(1,4-DEB) s 1,4-fenylenovými spojkami	33
4.1.2 Příprava poly(1,4-DEBT) se spojkami typu 1,4-fenylen a PhBEYPh	35
4.2 Charakterizace poly(1,4-DEB) pomocí IGC	37
4.2.1 Sorpční Gibbsova energie	37
4.2.2 Acidobazická složka sorpční Gibbsovy energie polárních látek	40
4.2.3 Sorpční entalpie	44
4.2.4 Schreiberovo donorové a akceptorové číslo	48
4.2.5 Akceptorová a donorová konstanta podle Saint-Floura a Papirera	48
4.2.6 Disperzní složka povrchové energie	49
4.3 IGC analýza termicky změněného poly(1,4-DEBT)	52
5 ZÁVĚR	54
LITERATURA	56

SEZNAM ZKRATEK

$(AN^*)_P$	Gutmannovo akceptorové číslo příslušící zvolené testovací látce
$(AN^*)_S$	Gutmannovo akceptorové číslo příslušící studovanému materiálu
$(DN)_P$	Gutmannovo donorové číslo příslušící zvolené testovací látce [J mol ⁻¹]
$(DN)_S$	Gutmannovo donorové číslo příslušící studovanému materiálu [J mol ⁻¹]
[Rh(NBD)acac]	(acetylacetonato)(norbornadien)rhodium
ΔG_{sp}^0	molární sorpční Gibbsova energie [J mol ⁻¹]
ΔG_{sp}^{AB}	polární (acidobazická) složka sorpční Gibbsovy energie [J mol ⁻¹]
ΔG_{sp}^d	disperzní složka sorpční Gibbsovy energie [J mol ⁻¹]
ΔG_{CH2}	sorpční Gibbsova energie methylenové skupiny [J mol ⁻¹]
ΔH_{sp}^{AB}	acidobazická složka sorpční entalpie [J mol ⁻¹]
ΔH_{vap}^d	disperzní složka výparné entalpie [J mol ⁻¹]
ΔH_{sp}^{exp}	experimentálně zjištěná sorpční entalpie [J mol ⁻¹]
ΔH_{vap}	molární výparná entalpie [J mol ⁻¹]
Δh_{vap}	specifická výparná entalpie [J g ⁻¹]
1,4-DEB	1,4-diethynylbenzen
AN^*	Gutmannovo akceptorové číslo
AN_{HPS}	Schreiberovo akceptorové číslo
C	konstanta
c_{KAT}	koncentrace katalyzátoru [mol l ⁻¹]
c_{MON}	koncentrace monomeru [mol l ⁻¹]
d	svislá vzdálenost mezi hodnotou $-\Delta G_{sp}^0$ zvolené testovací látky a referenční přímkou <i>n</i> -alkanů [J mol ⁻¹]
DN	Gutmannovo donorové číslo [J mol ⁻¹]
DN_{HPS}	Schreiberovo donorové číslo
GC	plynová chromatografie
IGC	inverzní plynová chromatografie
IR spektrum	infračervené spektrum
j	kompresibilitní faktor
K	acidobazický index

K_A	konstanta akceptorové (acidické) interakce
KAT	katalyzátor
K_D	konstanta donorové (bazické) interakce [J mol^{-1}]
MON	monomer
N	Avogadrovo číslo [$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$]
n_c	počet atomů uhlíku
NMR	nukleární magnetická rezonance
p_0	výstupní tlak nosného plynu [Pa]
PhBEYPh	fenylen-butenyn-fenylenová spojka
p_i	vstupní tlak nosného plynu [Pa]
poly(1,4-DEB)	poly(1,4-diethynylbenzen)
poly(1,4-DEBT)	termicky modifikovaný poly(1,4-diethynylbenzen)
R	univerzální plynová konstanta [$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]
SD	směrodatná odchylka
T	absolutní pracovní teplota systému [K]
t	teplota [$^{\circ}\text{C}$]
t'_R	redukovaný retenční čas [s]
T^0	referenční absolutní teplota [273,15 K]
THF	tetrahydrofuran
t_M	mrtvý retenční čas [s]
t_R	retenční čas [s]
t_v	teplota varu látky [$^{\circ}\text{C}$]
u_v	objemová průtoková rychlost mobilní fáze [$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$]
V_g	specifický retenční objem [$\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$ náplně]
$V_{g,\text{ref}}$	specifický retenční objem hypotetického n -alkanu o stejné teplotě varu jako daná testovací látka [$\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$ náplně]
V_{N,CHCl_3}	čistý retenční objem chloroformu [m^3]
$V_{N,\text{ref}}$	čistý retenční objem hypotetického n -alkanu o stejné teplotě varu jako příslušná modelová látka [m^3]
$V_{N,\text{THF}}$	čistý retenční objem tetrahydrofuranu [m^3]
w	hmotnost stacionární fáze kolony [g]
Y	výtěžek polymeru [%]
z_{im}	kompresibilitní faktor reálné mobilní fáze

α_{CH_2}	plocha obsazená sorbovanou methylenovou skupinou [m^2]
$\gamma_{\text{s}}^{\text{d}}$	disperzní složka povrchové energie [J m^{-2}]
γ_{CH_2}	povrchová energie materiálu obsahujícího pouze methylenové skupiny [J m^{-2}]
γ_{is}	aktivitní koeficient testovací látky ve stacionární fázi
ν_{im}	fugacitní koeficient testovací látky ve směsi s nosným plynem při teplotě T
Ω	aciditní index

pozn. Všechny jednotky v seznamu zkratk jsou uvedeny v základních jednotkách soustavy SI.

1 ÚVOD

V posledních dvaceti až třiceti letech je pozornost polymerních chemiků zaměřena na vývoj tzv. speciálních funkčních polymerů s potenciálním uplatněním v oblasti elektroniky, mikroelektroniky, optoelektroniky a molekulární elektroniky, dále také v oblastech membránových separací a nově při adsorpci plynů. Jednu ze skupin těchto polymerů tvoří π -konjugované polymery, v jejichž řetězcích se střídají jednoduché a násobné vazby. Celá řada π -konjugovaných polymerů může být připravena polymerizací acetylenických monomerů, hovoříme pak o konjugovaných polymerech odvozených od substituovaných acetylenů. Systematický výzkum těchto acetylenických polymerů byl zahájen objevem H. Shirakawy a spolupracovníků, kteří cestou koordinační polymerizace připravili nesubstituovaný vysokomolekulární polyacetylen a prokázali jeho elektrickou vodivost v dopovaném stavu. Za tento objev získali v roce 2000 Nobelovu cenu za chemii.

V oblasti polyacetylenických polymerů byla pozornost zaměřena prakticky výhradně na přípravu polymerů s lineárními řetězci. Teprve v posledních letech je studována možnost polymerizace vícefunkčních acetylenických monomerů, jejíž cestou vznikají větvené nebo prostorově síťované produkty. Doposud již byly v literatuře popsány polymerní sítě typu polyarylenethynylenů a polyarylenbutadiynylenů vznikající krokovými polymerizacemi, překvapivě však ještě nebyly popsány sítě typu substituovaných polyacetylenů, jejichž vznik cestou řetězové polymerizace se zdá být velmi pravděpodobný.

V této práci byla pozornost věnována studiu termodynamických vlastností a acidobazických charakteristik nově připraveného a dosud neprozkoumaného polymeru poly(1,4-diethynylbenzen)u, který patří do skupiny síťovaných substituovaných acetylenů připravených řetězovou polymerizací. Pro tento účel byla vybrána metoda inverzní plynové chromatografie (IGC), které poskytuje informace o termodynamických vlastnostech stacionární fáze v širokém teplotním rozsahu.

Syntetická část předkládané práce byla provedena na katedře fyzikální a makromolekulární chemie UK PŘF (grantový projekt GAČR P108/11/1661), studium připraveného materiálu metodou IGC probíhalo na katedře analytické chemie UK PŘF.

1.1 Cíl práce

Cílem této diplomové práce bylo prostudování možnosti aplikace metody inverzní plynové chromatografie (IGC) pro charakterizaci nových polymerních sítí odvozených od substituovaných polyacetylenů. Úkolem bylo připravit poly(1,4-diethynylbenzen), prozkoumat jeho chování při interakcích s modelovými testovacími látkami v podmínkách inverzní plynové chromatografie a zjistit některé termodynamické charakteristiky a acidobazické konstanty tohoto polymeru. Dále byla provedena termická modifikace poly(1,4-diethynylbenzen)u s cílem ověřit předpoklad změny jeho vlastností se změnou struktury.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Úvod k polymerům

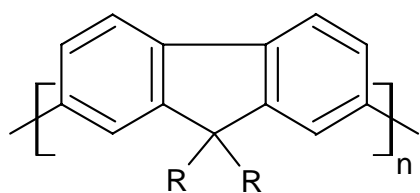
2.1.1 Konjugované vs. nekonjugované polymery

Většina organických polymerů patří mezi elektrické izolanty. Ty mají dobré mechanické vlastnosti, snadno se zpracovávají a uplatňují se jako materiály izolující vodiče elektrického proudu, tepelné izolanty, vrstvy tlumící hluk a samozřejmě jako materiály konstrukční nebo obalové. Avšak v posledních zhruba 30 letech jsou intenzivně studovány polymery vykazující zvýšenou elektrickou vodivost, tzv. konjugované polymery. Tyto polymery se vyznačují přítomností konjugovaného systému π -vazeb ve struktuře, který lze částečně oxidovat (dopovat). Nositeli vodivosti jsou pak nepárové elektrony nebo kladné a záporné náboje. Na počtu nosičů náboje, jejich pohyblivosti a množství defektů ve struktuře polymeru závisí velikost elektrické vodivosti polymeru. Nejčastěji studovanými vodivými polymery jsou polyacetyleny, polypyroly, polythiofeny a polyaniliny.¹⁻⁴

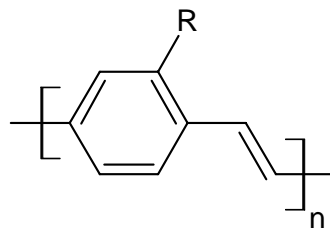
2.1.2 Konjugované polymery

Jako π -konjugované polymery tedy označujeme ty polymery, v jejichž řetězcích se střídají jednoduché a násobné vazby. Hlavní polymerní řetězec je lineární a násobné vazby jsou částečně konjugované. Rozsah konjugace závisí obecně na několika faktorech. Jsou to například délka hlavního řetězce, cis-trans izomerie na dvojných vazbách, izomerie na vazbách formálně jednoduchých (cisoid, transoid) a v neposlední řadě volba substituentu hlavního řetězce. Objemnost substituentů snižuje míru konjugace tím, že přispívá ke křížení rovin π -vazeb.^{5,6}

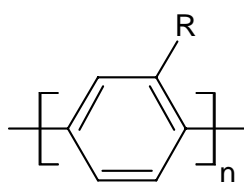
Konjugované polymery můžeme rozdělit na konjugované polymery neacetylenického typu (Schéma 1) a na konjugované polymery odvozené od substituovaných acetylenů (kapitola 2.1.2.1).



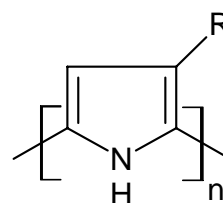
Polyfluoreny



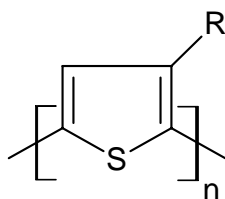
Polyfenylenvinyleny



Polyfenyleny



Polypyroly

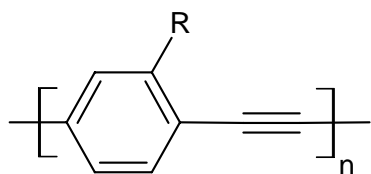


Polythiofeny

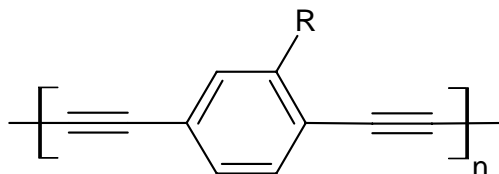
Schéma 1 Příklady konjugovaných polymerů neacetylenického typu.

2.1.2.1 Konjugované polymery odvozené od substituovaných acetylenů

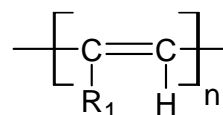
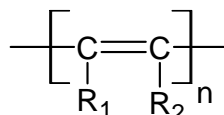
Monomery typu substituovaných acetylenů jsou důležitými výchozími látkami pro přípravu π -konjugovaných polymerů. Nejdůležitější polymerní struktury, které je možno od substituovaných acetylenů odvodit, jsou uvedeny ve Schématu 2.



Polyarylenethynyleny



Polyarylenbutadiynyleny



Substituované polyacetyleny

Schéma 2 Příklady konjugovaných polymerů odvozených od substituovaných polyacetylenů.

2.1.3 Využití konjugovaných polymerů

Vedle klasické elektrické vodivosti řady konjugovaných polymerů v dopovaném stavu vykazují tyto materiály další zajímavé vlastnosti, které jsou dnes intenzivně studovány. Jedná se zejména o fotovodivost, fotoluminiscenci a elektroluminiscenci. Tyto vlastnosti mají využití zejména v oblasti elektroniky, mikroelektroniky, optoelektroniky a molekulární elektroniky. Díky jejich vysokému specifickému povrchu a mikroporozitě nacházejí uplatnění i v oblastech separace a nově též adsorpce plynů.⁷⁻¹³

2.1.4 Polymerní sítě

Polymery jsou vysokomolekulární látky vznikající často procesem řetězové polymerizace z nízkomolekulárních látek (monomerů). V případě, že monomer obsahuje pouze jedno funkční místo schopné vytvářet kovalentní chemickou vazbu, vznikají lineární polymery. Pokud má monomer více funkčních míst, mohou vznikat polymery rozvětvené nebo prostorově zesíťované. Pod pojmem polymerní sítě se tedy rozumí řetězce makromolekulárních látek spojené mezi sebou chemickými vazbami tak, že vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť.¹⁴

Zesíťované polymery jsou na rozdíl od lineárních a mírně rozvětvených polymerů nerozpustné, mohou pouze bobtnat. Síťování propůjčuje některým lineárním polymerům výhodné vlastnosti, jako například tvarovou stálost za zvýšených teplot a zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností.¹⁴

2.1.5 Polymerní sítě odvozené od acetylenických monomerů

Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.1.2.1, polymerizací substituovaných acetylenů je možné připravit různé lineární π -konjugované polymery. Některé z těchto polymerizací byly již úspěšně modifikovány tak, že vznikajícími produkty byly polymerní sítě nebo intenzivně větvené polycyklotrimerní struktury (Schéma 3-5). Jedná se zejména o sítě typu polyarylenbutadiynylenů a polyarylenethynylenů.

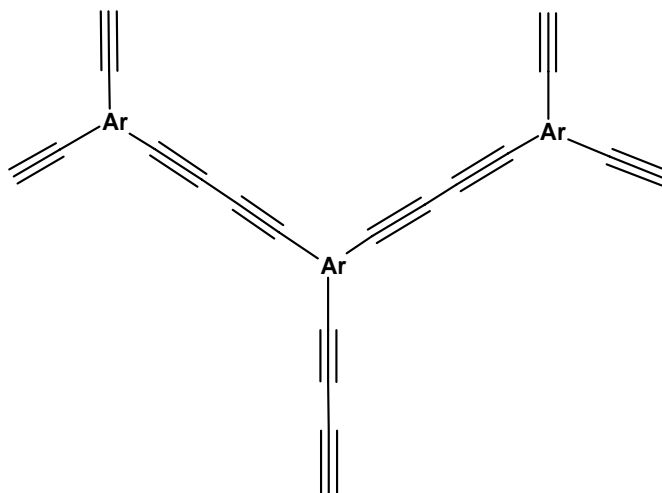


Schéma 3 Polymerní síť typu polyarylenbutadiynylenů.

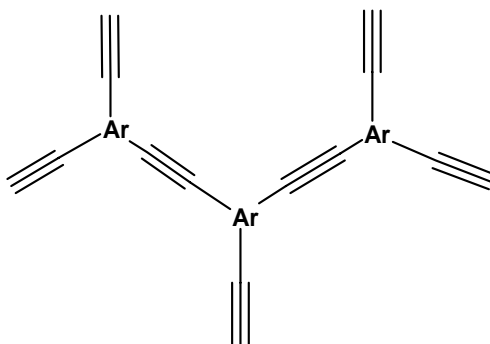


Schéma 4 Polymerní síť typu polyarylenethynylenů.

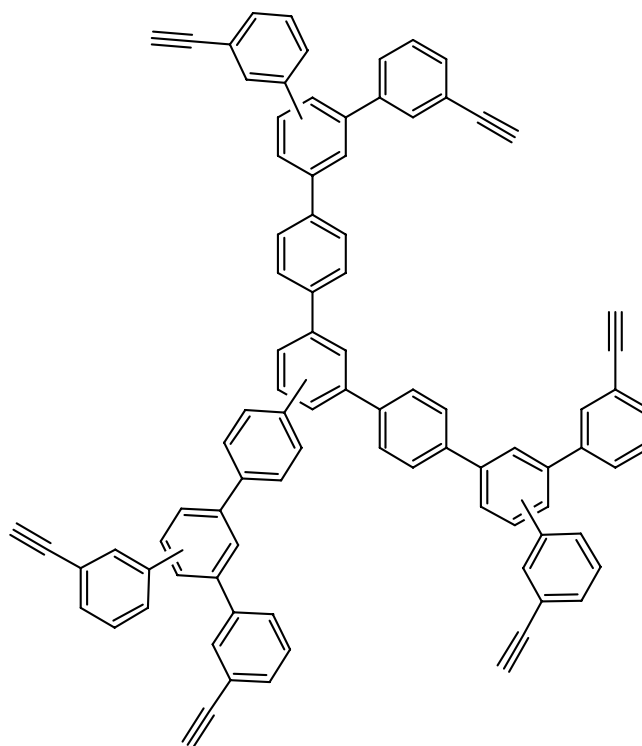


Schéma 5 Polymerní síť typu polycyklotrimeru.

Překvapivě dosud nebyly v literatuře popsány sítě typu substituovaných polyacetylenů. Jejich vznik se zdá být velmi pravděpodobný, budou-li polymerizovány vícefunkční acetylenické monomery, například typu di- a triethynylareňů.¹⁵⁻¹⁷

2.2 Inverzní plynová chromatografie

Inverzní plynová chromatografie je progresivní, všestranná, jednoduchá a rychlá instrumentální metoda používaná ke studiu vlastností pevných materiálů. Jako vhodná se ukázala zejména při charakterizaci polymerů, jelikož poskytuje informace o některých jejich termodynamických vlastnostech při širokém teplotním rozsahu.¹⁸ Dříve již byla využita ke studování intenzivně větvených polymerů¹⁹, polymerních směsí^{20,21}, blokových kopolymerů²² a nanokompozitů²³.

Na rozdíl od klasické plynové chromatografie, kde se identifikuje neznámý vzorek na základě jeho interakce se známou stacionární fází, se v inverzní plynové chromatografii studují vlastnosti neznámé stacionární fáze na základě interakce se známými testovacími plyny nebo parami. Přístroj samotný se sestává z kolony naplněné polymerem ve formě částic, kolonou protéká konstantní rychlostí plynná mobilní fáze, do které se nastříkuje malé množství testovací látky, jejímž prostřednictvím jsou zkoumány vlastnosti stacionární fáze a která se na konci kolony deteguje vhodným detektorem.

Primárně měřenou veličinou je redukovaný retenční čas t'_R , pro který platí:

$$t'_R = t_R - t_M \quad [\text{s}] \quad (1)$$

kde t_R [s] je retenční čas dané látky, tzn. doba, kterou látka stráví v koloně a t_M [s] je mrtvý retenční čas, tzn. doba, kterou v koloně stráví látka neinteragující se stacionární fází.

Z redukovaného retenčního času lze potom vypočítat specifický retenční objem V_g :

$$V_g = \frac{u_v j t'_R T^0}{T w} \quad [\text{m}^3 \text{ g}^{-1} \text{ náplně}] \quad (2)$$

kde u_v [$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$] je objemová průtoková rychlost mobilní fáze, j kompresibilitní faktor (viz. rovnice (3)), t'_R [s] redukovaný retenční čas, T^0 standardní teplota 273,15 K, T [K] pracovní teplota a w [g] hmotnost stacionární fáze kolony. Kompresibilitní faktor j se získá výpočtem podle rovnice:

$$j = \frac{3 (p_i/p_0)^2 - 1}{2 (p_i/p_0)^3 - 1} \quad (3)$$

kde p_i [Pa] je vstupní a p_0 [Pa] je výstupní tlak nosného plynu.

2.3 Termodynamika a sledované veličiny při IGC

Vzhledem k neznalosti nadmolekulární struktury zkoumaného polymeru jsou všechny termodynamické veličiny v textu označovány obecně jako sorpční. Způsob interakce studovaného materiálu s testovacími látkami totiž není zcela jednoznačný a nelze tedy předem definovat, jestli dochází jen k adsorpčním dějům nebo i k dějům absorpčním.

2.3.1 Gibbsova sorpční energie

Chceme-li molární sorpční Gibbsovu energii ΔG_{sp}^0 vyjádřit pomocí experimentálně získaných veličin, je nutné specifikovat standardní stavy pro testovací látky v obou fázích systému tak, aby se do výsledné ΔG_{sp}^0 promítaly ty efekty, na jejichž sledování se chceme zaměřit. Definice standardních stavů zahrnuje specifikaci jednotek pro vyjadřování koncentrace testovací látky v obou fázích, specifikaci referenčních koncentrací testovací látky v obou fázích a normalizaci aktivitního koeficientu v kondenzované fázi, tzn. definici stavu, kdy je aktivitní koeficient roven jedné.²⁴ Pro účely této práce se vycházelo z předpokladu nekonečného zředění testovacích látek v mobilní i stacionární fázi, kdy jejich aktivitní koeficienty v obou fázích jsou tedy rovny jedné.

Pro systém, kde není známa molární hmotnost stacionární fáze, nelze při definici standardních stavů vyjádřit koncentraci testovací látky ve stacionární fázi molárním zlomkem. Je tedy vhodné vyjádřit tuto koncentraci pomocí molality. Po provedení úprav²⁴ můžeme pro systém s plynnou mobilní fází vyjádřit molární sorpční Gibbsovu energii za pomoci nejčastěji používané veličiny v plynové chromatografii, specifického retenčního objemu V_g , ve tvaru:

$$\Delta G_{\text{sp}}^0 = -RT \ln \left(V_g \frac{1000 \gamma_{\text{is}}}{273,15 R v_{\text{im}} z_{\text{im}}} \right) \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (4)$$

kde R [$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$] je univerzální plynová konstanta, T [K] je teplota systému, γ_{is} je aktivitní koeficient testovací látky ve stacionární fázi, v_{im} je fugacitní koeficient testovací látky ve směsi s nosným plynem při teplotě T a z_{im} je kompresibilitní faktor reálné mobilní fáze.

Výraz v závorce lze s výjimkou V_g shrnout do jediné konstanty, protože podle výchozího předpokladu jsou γ_{is} , v_{im} a z_{im} při nekonečném zředění testovací látky blízké jedné. Celý vztah tedy může být upraven do tvaru:

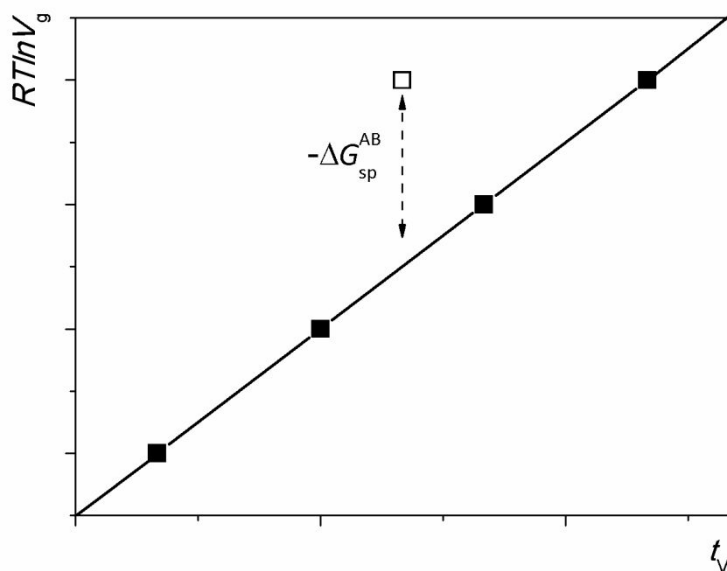
$$\Delta G_{sp}^0 = -RT \ln V_g + C \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (5)$$

kde C je konstanta.

U n -alkanů jsou za sorpci zodpovědné čistě disperzní síly, zatímco u ostatních látek se na sorpčním ději podílejí kromě disperzních interakcí i interakce polárního charakteru. Pro tyto látky potom platí vztah^{25,26}:

$$\Delta G_{sp}^0 = \Delta G_{sp}^{AB} + \Delta G_{sp}^d \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (6)$$

kde ΔG_{sp}^d [J mol^{-1}] a ΔG_{sp}^{AB} [J mol^{-1}] jsou disperzní a polární (acidobazická) složka sorpční Gibbsovy energie. Z polárních interakcí, které se při sorpčním ději za těchto podmínek uplatňují, jsou nejvýznamnější interakce acidobazického charakteru. Proto můžeme polární složku sorpční Gibbsovy energie ztotožnit s příspěvkem acidobazických sil.²⁵ Jednou z možností, jak obě složky ΔG_{sp}^0 rozlišit, je metoda podle Brookmana a Sawyera. Tato metoda využívá grafického znázornění závislosti získaných hodnot $-\Delta G_{sp}^0$ pro jednotlivé látky při dané pracovní teplotě na jejich teplotě varu (Obr. 1).²⁷



Obr. 1 Metoda pro určení $-\Delta G_{sp}^{AB}$ polárních látek na pevné stacionární fázi:

■ n -alkany, □ polární látka.

Proložení hodnot $-\Delta G_{sp}^0$ n -alkanů by měla být získána přímka. Hodnoty $-\Delta G_{sp}^{AB}$ polárních testovacích látek (Lewisových kyselin i Lewisových bazí), u kterých se na sorpčním ději podílí kromě disperzních sil i acidobazické interakce, by měly ležet nad touto přímkou. Pro svislou vzdálenost d mezi hodnotou $-\Delta G_{sp}^0$ zvolené testovací látky a referenční přímkou n -alkanů pak platí:

$$d = -\Delta G_{sp}^{AB} = -(\Delta G_{sp}^0 - \Delta G_{sp}^d) = RT \ln \left(\frac{V_g}{V_{g,ref}} \right) \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (7)$$

kde $V_{g,ref} [\text{m}^3 \text{g}^{-1}]$ je specifický retenční objem hypotetického n -alkanu o stejné teplotě varu jako daná testovací látka, který odečteme z lineární závislosti naznačené v grafu (Obr. 1).

2.3.2 Sorpční entalpie

Jelikož hodnota specifického retenčního objemu V_g pro systém polymer-testovací látka při nekonečném zředění látky nezávisí v lineární části sorpční izotermy na dávkovaném množství, je možné velikost sorpční entalpie ΔH_{sp}^{exp} určit experimentálně ze změny retenčního objemu v závislosti na teplotě.^{4,28}

$$\Delta H_{sp}^{exp} = \frac{\partial(R \ln V_g)}{\partial(1/T)} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (8)$$

kde V_g je specifický retenční objem $[\text{m}^3 \text{g}^{-1}]$ a R je univerzální plynová konstanta $[8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ a T je pracovní teplota $[\text{K}]$. Velikost celkové sorpční entalpie ΔH_{sp}^{exp} lze tedy zjistit ze směrnice závislosti $R \ln V_g$ na $1/T$. Stejně jako v případě sorpční Gibbsovy energie můžeme rozdělit i sorpční entalpii pro danou látku na disperzní a acidobazickou složku. Této disperzní složce odpovídá disperzní složka výparné entalpie analytu ΔH_{vap}^d .²⁹ Jelikož je přístup k disperzním interakcím v literatuře různorodý a autoři uvádějí různé hodnoty ΔH_{vap}^d v závislosti na použité metodice, rozhodli jsme se celý proces zjednodušit a nahradit disperzní složku výparné entalpie tabelovanými hodnotami molární výparné entalpie ΔH_{vap} . Acidobazickou složku výparné entalpie ΔH_{sp}^{AB} pak můžeme vypočítat z rovnice:

$$\Delta H_{sp}^{AB} = \Delta H_{sp}^{exp} - \Delta H_{vap} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (9)$$

2.3.3 Přehled metod pro charakterizaci acidobazických vlastností polymeru

K popsání acidobazických vlastností polymeru slouží několik empirických metod. Tyto metody se liší způsobem vyjádření acidobazické interakce studované látky, svou náročností a také rychlostí provedení. Pro účely této práce byla vybrána metoda podle H. P. Schreibera³⁰, která je nenáročná a slouží například k rychlému orientačnímu srovnání několika materiálů. Další vybranou metodou je metoda podle Saint-Floura a Papirera³¹, která vyžaduje znalost experimentálně určených sorpčních entalpií alespoň tří testovacích látek na příslušném polymeru. Je proto časově náročnější, ale poskytuje lepší a správnější popis acidobazických vlastností zkoumaného polymeru.

2.3.3.1 Metoda vyjádření acidobazických vlastností materiálu podle H. P. Schreibera

Tato metoda je velmi vhodná k rychlému srovnání acidobazických vlastností více materiálů. Původně spočívala v určení aciditního indexu Ω prostřednictvím specifického retenčního objemu příslušné testovací látky. Ukázalo se ale, že vadou této metody byla skutečnost, že se při určování síly acidobazických interakcí vycházelo z celkových specifických retenčních objemů, ve kterých jsou v případě polárních látek zahrnuty jak acidobazické interakce, tak i interakce disperzní. Proto se autor rozhodl metodu modifikovat^{30,32} a zavedl vlastní konstanty, tzv. Schreiberova donorová (DN_{HPS}) a akceptorová (AN_{HPS}) čísla, pro která platí vztahy:

$$AN_{HPS} = \frac{V_{N,THF}}{V_{N,ref}} \quad (10)$$

$$DN_{HPS} = \frac{V_{N,CHCl_3}}{V_{N,ref}} \quad (11)$$

kde $V_{N,ref}$ je čistý retenční objem hypotetického *n*-alkanu o stejné teplotě varu jako příslušná modelová látka (tj. tetrahydrofuran nebo chloroform), $V_{N,THF}$ je čistý retenční objem tetrahydrofuranu a $V_{N,CHCl_3}$ je čistý retenční objem chloroformu při dané pracovní teplotě. S použitím těchto konstant Schreiber zavedl acidobazický index K pro

charakterizaci studovaného materiálu, který definoval jako rozdíl mezi donorovým a akceptorovým číslem:

$$K = DN_{\text{HPS}} - AN_{\text{HPS}} \quad (12)$$

Materiál kyselého charakteru by měl mít tento index menší než nula a bazický materiál by měl mít tento index naopak větší než nula. Hodnota indexu v okolí nuly je charakteristická pro materiály neutrálního nebo amfoterního charakteru.

2.3.3.2 Metoda vyjádření acidobazických vlastností materiálu podle Saint-Floura a Papirera

Metoda vychází z Gutmannovy rovnice³³, která využívá k určení acidobazických vlastností materiálu hodnotu acidobazické složky sorpční entalpie testovací látky $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$:

$$-\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}} = \frac{AN^* DN}{100} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (13)$$

kde DN [J mol^{-1}] je Gutmannovo donorové číslo charakterizující bazické vlastnosti testovací látky a AN^* je Gutmannovo akceptorové číslo, které charakterizuje kyselé vlastnosti látky.

Donorové číslo DN vyjadřuje schopnost molekuly poskytovat elektrony při reakci mezi donorem a akceptorem. Experimentálně se určuje z entalpie při interakci dané látky se standardním akceptorem, kterým je chlorid antimoničný SbCl_5 v inertním rozpouštědle. Velikost donorového čísla se obvykle pohybuje mezi 0 až 250 kJ mol^{-1} .³⁴

Akceptorové číslo AN^* popisuje schopnost sdílet elektronový pár s molekulou standardního donoru. Toto číslo je zjišťováno prostřednictvím NMR z chemického posuvu ^{31}P při kontaktu příslušné látky s triethylfosfát oxidem $((\text{Et})_3\text{PO})$. Číslo AN^* je bezrozměrné a jeho velikost je normalizována na hodnoty mezi 0 a 100, kdy 0 byla stanovena pro hexan a 100 pro adukt mezi SbCl_5 a $(\text{Et})_3\text{PO}$ v poměru 1:1 v prostředí 1,2-dichlorethanu.³⁴

Celkovou donor-akceptorovou energii interakce mezi dvěmi amfoterickými molekulami popisuje rozšířená rovnice^{31,35}:

$$-\Delta H_{sp}^{AB} = \frac{(AN^*)_S (DN)_P}{100} + \frac{(DN)_S (AN^*)_P}{100} = K_A (DN)_P + K_D (AN^*)_P \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (14)$$

kde index S přísluší studovanému materiálu a index P zvolené testovací látce, u níž jsou známy velikosti DN a AN^* z Gutmannovy klasifikace.

Z toho vyplývají vztahy:

$$K_A = \frac{(AN^*)_S}{100} \quad (15)$$

$$K_D = \frac{(DN)_S}{100} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (16)$$

kde K_A je konstanta akceptorové (acidické) interakce a K_D je konstanta donorové (bazické) interakce pro studovaný materiál (stacionární fázi) vycházející z Lewisovy teorie. Velikost těchto konstant se určuje ze závislosti $-\Delta H_{sp}^{AB}/AN^*$ na DN/AN^* , kde K_A je směrnici této závislosti a K_D je úsekem (viz. rovnice (17)). Pro obě konstanty platí, že jejich velikost roste se zvyšující se silou příslušného typu interakce.^{31,35}

$$-\frac{\Delta H_{sp}^{AB}}{(AN^*)_P} = K_A \frac{(DN)_P}{(AN^*)_P} + K_D \quad (17)$$

2.3.4 Disperzní složka povrchové energie

U pevných materiálů se disperzní interakce obvykle vyjadřují prostřednictvím disperzní složky povrchové energie γ_s^d . Standardní metoda pro určování této veličiny spočívá ve využití homologické řady n -alkanů. Závislost $RT \ln V_g$ na počtu atomů uhlíku (n_c) pro řadu n -alkanů je lineární a směrnice této závislosti odpovídá sorpční Gibbsově energii pro methylenovou skupinu ΔG_{CH_2} , z níž lze hodnotu γ_s^d vypočítat podle rovnice:

$$\gamma_s^d = \left(\frac{-\Delta G_{CH_2}}{N \alpha_{CH_2}} \right)^2 \frac{1}{4 \gamma_{CH_2}} \quad [\text{mJ m}^{-2}] \quad (19)$$

kde N je Avogadrovo číslo ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), α_{CH_2} je plocha obsazená sorbovanou methylenovou skupinou ($6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) a γ_{CH_2} je povrchová energie materiálu obsahujícího pouze methylenové skupiny, například polyethylenu, přičemž tato veličina závisí na teplotě podle rovnice $\gamma_{\text{CH}_2} = 36,8 - 0,058t \text{ (}^\circ\text{C)} [\text{mJ m}^{-2}]$. Tímto způsobem lze provést srovnání velikosti povrchové energie daného materiálu na základě jeho disperzních vlastností.^{35,36}

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie a materiály

Monomer

- 1,4-diethynylbenzen, 1,4-(DEB) (96%, Sigma-Aldrich, Německo) (hnědo-žlutá pevná látka, bod tání 94-98 °C), byl používán bez dalšího čištění jako výchozí bifunkční monomer pro polymerizaci

Katalyzátor

- (Acetylacetonato)(norbornadien)rhodium, $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ (Sigma-Aldrich, Německo) (pevná látka, bod tání 176-178 °C)

Rozpouštědlo

- Tetrahydrofuran (min. 99,9%, HPLC, Sigma-Aldrich, Německo), jako polymerizační rozpouštědlo byl predestilován z LiAlH_4

Další chemikálie

- Benzen (min. 99,8%, Lachema, a.s., Neratovice, Česká Republika)
- Butan (butanový plyn pro plnění zapalovačů, Ronson)
- Diethylether (min. 99,0%, GC, Fluka, Sigma-Aldrich, Švýcarsko)
- Dichlormethan (min. 99,5%, Ing. Petr Švec, Penta, Chrudim, Česká Republika)
- Diisopropylether (p.a., Fluka, Sigma-Aldrich, Francie)
- Ethylacetát (min. 99,0%, Fluka, Sigma-Aldrich, Velká Británie)
- n-Hexan (min. 95,0%, GC, Fluka, Sigma-Aldrich, Německo)
- 1-Hexen (min. 99,0%, Sigma-Aldrich, Německo)
- Heptan (min. 99,0%, GC, Fluka, Sigma-Aldrich, Německo)
- Chloroform (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Česká Republika)
- Isohexan (2-methylpentan) (min. 95,0%, GC, Fluka, Sigma-Aldrich, Německo)
- Isopentan (2-methylbutan) (min. 99,5%, HPLC, Sigma-Aldrich, Německo)
- Methan (zemní plyn z rozvodu)

- Methanol (min. 99,9%, HPLC, Sigma-Aldrich, Německo), používán bez dalšího čištění
- n-Oktan (pure, Reachim, USSR)
- Pentan (min. 98%, GC, Sigma-Aldrich, Německo)
- Tetrahydrofuran (min. 99,9%, HPLC, Sigma-Aldrich, Německo), používán bez dalšího čištění
- Tetrachlorethylen (min. 99,9%, Sigma-Aldrich, USA)

3.2 Syntéza polymeru

3.2.1 Použité přístroje a pomůcky

Pevné vzorky byly naváženy na analytických vahách model AA-200DS firmy Denver Instrumental Company. Při práci byla používána automatická pipeta Biohit (100-1000 μl) a mikrostřikačka Hamilton (25 a 50 μl). Destilace tetrahydrofuranu byla provedena na destilační koloně. Aparatura pro reakční směs byla sestavena z elektrické míchačky IKA[®] Werke (model RTC basic) a baňky s kulatým dnem upevněné v držáku. K filtraci produktu byly použity frity různých velikostí. Produkt polymerizace byl sušen ve vakuové sušičce a následně uchováván v lednici.

3.2.2 Pracovní postup

Mechanismem inzertní polymerizace byl za laboratorních podmínek v rámci této diplomové práce vyroben polymer poly(1,4-diethynylbenzen). Jako rozpouštědlo byl použit predestilovaný tetrahydrofuran a katalyzátorem reakce byl (acetylacetonato)(norbornadien)rhodium.

Polymerizace byla zahájena přidáním rozpuštěného monomeru 1,4-diethynylbenzenu do roztoku katalyzátoru v rozpouštědle. Reakční směs byla za stálého míchání magnetickým míchadlem ze začátku chlazena. Počáteční koncentrace monomeru v polymerizační směsi byla 0,6 mol l^{-1} a koncentrace katalyzátoru v této směsi byla 6 mmol l^{-1} . Hmotnost polymerizovaného monomeru byla 1 g. Po 24 hodinách byl vzniklý zesíťovaný polymer izolován filtrací a promýván tetrahydrofuranem na fritě. Po dokonalém vysušení byl polymer rozdrcen v třecí misce, část byla ponechána k proměření IR spektra polymeru a zbylá frakce byla přesypána přes síta. K naplnění GC kolony byla použita frakce o velikosti zrn mezi 0,30 a 0,15 mm.

3.2.3. Charakterizace polymeru pomocí infračervené spektroskopie

Pomocí infračervené spektroskopie bylo získáno spektrum připraveného polymeru před a po jeho aplikaci (po termické modifikaci) v GC koloně.

Vzorky byly měřeny difuzní reflexí na přístroji Nicolet Manga IR 760. Před měřením bylo nutné vzorky ředit s KBr.

3.3 Inverzní plynová chromatografie

3.3.1 Použité přístroje a pomůcky

Při měření byl použit plynový chromatograf PU4600 od firmy UNICAM. Detekce byla zajištěna plamenově ionizačním detektorem. Nosným plynem byl dusík a velikost vstupního tlaku byla udržována na konstantní hodnotě (74 kPa) elektronickým regulátorem vstupního tlaku firmy Labio. Objemová průtoková rychlost mobilní fáze kolonou u_v byla zjišťována při všech pracovních teplotách pomocí bublinkového průtokoměru, přičemž výsledná hodnota $2,7 \text{ ml min}^{-1}$ vznikla zprůměrováním všech získaných hodnot. Palivem pro detektor byla směs vzduchu (1,1 bar) a vodíku (0,7 bar). Jako pomocný plyn detektoru (make-up plyn) sloužil dusík.

Páry testovacích látek byly vstřikovány plynotěsnou stříkačkou firmy Hamilton, a to vždy 2,5 μl . Pro co nejlepší zajištění předpokladu nekonečného zředění nastříkované látky byl nástřík par nad kolonou dělen děličem toku (splitrem) v poměru 1:100. Retenční data byla zaznamenávána počítačem, který byl vybaven softwarem pro sběr dat (Clarity). Před zahájením každé série nového měření byl zjištěn atmosférický tlak pomocí rtuťového barometru.

3.3.2 Testovací látky

Jako testovací látky byly vybrány alkany a řada polárních látek, mezi kterými byly zastoupeny Lewisovy báze i Lewisovy kyseliny. Jejich přehled včetně teploty varu³⁷ t_v je uveden v Tab. 1. U vybraných látek jsou uvedeny hodnoty Gutmannova donorového čísla³⁵ DN a Gutmannova akceptorového čísla³⁵ AN , které byly nezbytné pro výpočty termodynamických a acidobazických veličin. U všech látek jsou také uvedeny hodnoty molární výparné entalpie při teplotě varu látky ΔH_{vap} (přepočteny ze specifické výparné entalpie³⁷ Δh_{vap} při teplotě varu látky).

Tab. 1 Přehled testovacích látek a některých jejich fyzikálních parametrů

Testovací látka	t_v [°C]	ΔH_{vap} [kJ mol ⁻¹]	DN [kJ mol ⁻¹]	AN^*
Butan	-0,5	24,3		
Pentan	36,1	25,8		
Hexan	68,7	28,9		
Heptan	98,4	31,7		
Oktan	125,7	34,4		
Isopentan	27,9	24,7		
Isohexan	60,3	27,8		
Dichlormethan	39,8	28,0		
Chloroform	61,2	29,4	0	25,1
Tetrachloethylen	121,2	34,7		
Benzen	80,1	30,8		
Diethylether	34,6	26,8	19,2	3,9
Diisopropylether	68,3	29,3		
Ethylacetát	77,1	32,3	17,1	9,3
Tetrahydrofuran	66,0	29,6		
1-Hexen	63,5	28,3		

3.3.3 Pracovní postup

Připravená frakce polymeru byla použita jako náplň (stacionární fáze) vyrobené kolony. Kolona byla sestavena z upravené 5,5 cm dlouhé injekční jehly z nerezů o vnitřním průměru 1 mm. Plnění probíhalo tak, že na jednu stranu kolony byly vloženy 3 vrstvy filtru ze skelné vaty a poté byla kolona zvážena. Z druhé strany byla kolona plněna pomocí skleněného tulipánu nasedajícího přímo na konec kolony. Naplněná kolona byla opět zvážena a volný konec byl uzavřen filtrem ze skelné vaty. Zjištěná hmotnost stacionární fáze v koloně byla 25,2 mg. Před samotným měřením byla stacionární fáze aktivována proudem dusíku při teplotě 24 °C po dobu 24 hodin.

Obecným problémem IGC je určení času charakteristického pro eluční profil testovací látky. K dispozici jsou určení maxima profilu (obdoba klasické GC) nebo těžiště

profilu, které se relativně obtížně zjišťuje. Cílem určení charakteristického času je získání parametru nezávislého na dávkovaném množství testovací látky.³⁸ V našem případě se ukázalo, že vhodnou veličinou je maximum profilu, neboli retenční čas t_R testovacích látek.

Měření termodynamických dat probíhalo v teplotním rozsahu 80-100 °C, jelikož při teplotě vyšší než 120 °C může struktura polymeru podléhat změnám. Pro zjištění těchto změn byla na závěr kolona s polymerem vystavena teplotě 300 °C po dobu 3 hodin v proudu N₂ a opět byly provedeny nástřiky par testovacích látek. Poté bylo proměřeno IR spektrum takto termicky změněného polymeru.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Příprava polymeru

4.1.1 Příprava poly(1,4-DEB) s 1,4-fenylenovými spojkami

Za podmínek uvedených v experimentální části (3.2.2) byl v rámci této diplomové práce vyroben nerozpustný zesíťovaný polymer poly(1,4-diethynylbenzen). Výchozím monomeren byl 1,4-diethynylbenzen a vzniklý polymer má následující předpokládanou strukturu (Schéma 6). Hlavní řetězce polymeru obsahují střídající se jednoduché a dvojné vazby. Řetězce jsou navzájem propojeny přes 1,4-fenylenové spojky. Kromě těchto spojek obsahují řetězce postranní fenylenové skupiny s nezreagovanými koncovými ethynyly.

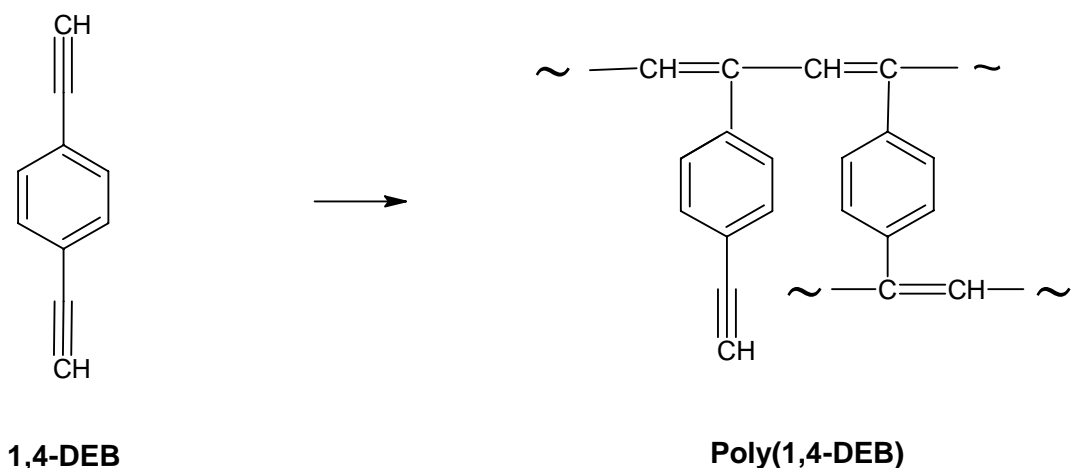


Schéma 6 Předpokládaná struktura poly(1,4-diethynylbenzen)u vznikajícího z 1,4-diethynylbenzenu.

Polymerizace probíhala v prostředí rozpouštědla tetrahydrofuranu a katalyzátorem reakce byl komplex $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ (Schéma 7).

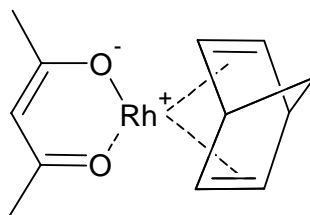


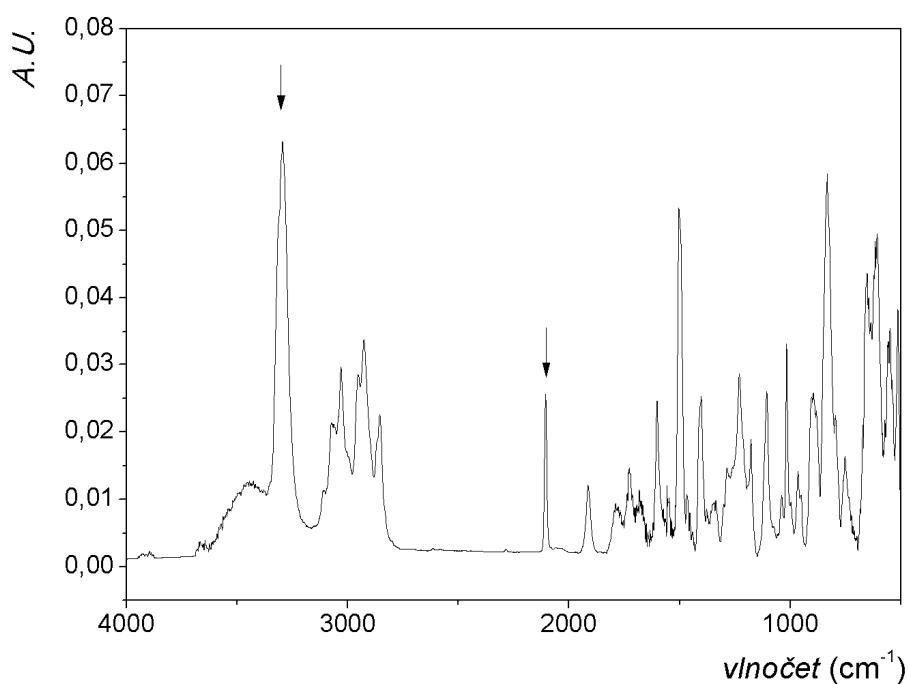
Schéma 7 Komplex $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ sloužící jako katalyzátor polymerizace.

Takto připravený polymer měl tmavě hnědou barvu a vyznačoval se velkou tvrdostí. Výtěžek polymeru *Y* a další charakteristiky reakce jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2 Výtěžek poly(1,4-DEB) a charakteristiky reakční směsi

MON	c_{MON} [mol l ⁻¹]	KAT	c_{KAT} [mmol l ⁻¹]	<i>Y</i> [%]
1,4-DEB	0,6	[Rh(NBD)acac]	6	91

Pomocí infračervené spektroskopie bylo získáno spektrum vyrobeného polymeru dokazující přítomnost nezanedbatelného množství nezreagovaných postranních ethynylových ($\text{-C}\equiv\text{CH}$) skupin (pásky při 3200 cm^{-1} a při 2100 cm^{-1}) v jeho struktuře (Obr. 2).



Obr. 2 IR spektrum poly(1,4-DEB) před jeho aplikací v IGC.

4.1.2 Příprava poly(1,4-DEBT) se spojkami typu 1,4-fenylen a PhBEYPh

Zahříváním polymeru poly(1,4-DEB) na teplotu 300 °C v prostředí N₂ po dobu 3 hodin byl připraven modifikovaný polymer, jehož řetězce byly spojeny jednak stávajícími spojkami 1,4-fenylenového typu a jednak nově vzniklými spojkami fenylen-butenyn-fenylenovými (PhBEYPh), jak ukazuje Schéma 8. Spojky typu PhBEYPh vznikly vzájemnou reakcí postranních volných ethynylových skupin původního poly(1,4-DEB).

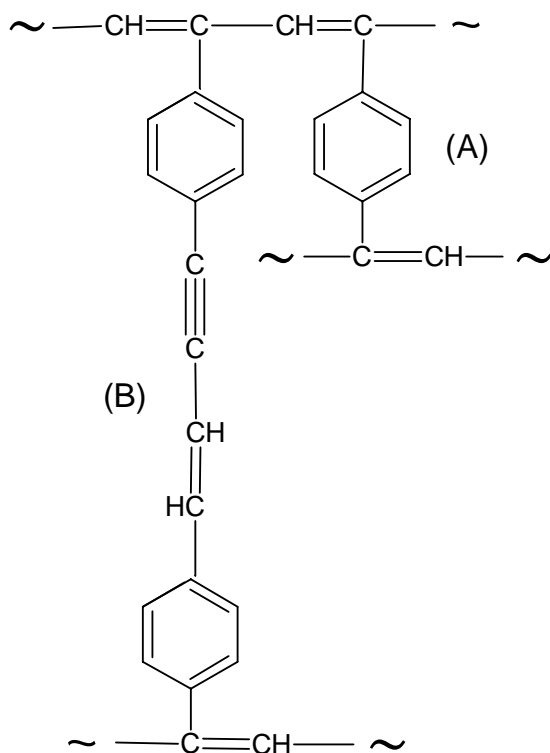
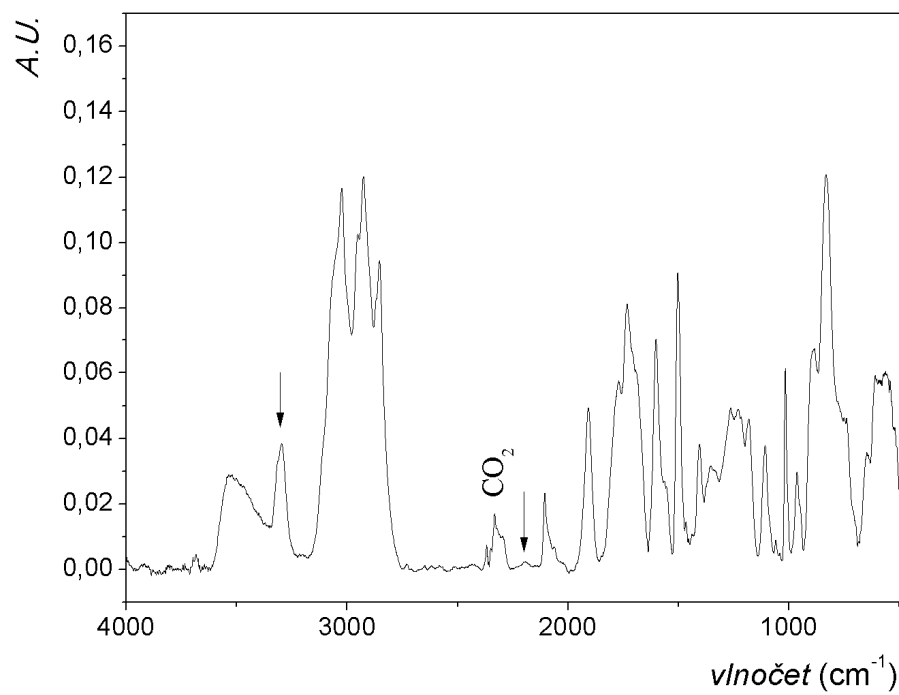


Schéma 8 Předpokládaná struktura termicky modifikovaného poly(1,4-DEB).

Fenylenová spojka (A) a PhBEYPh spojka (B).

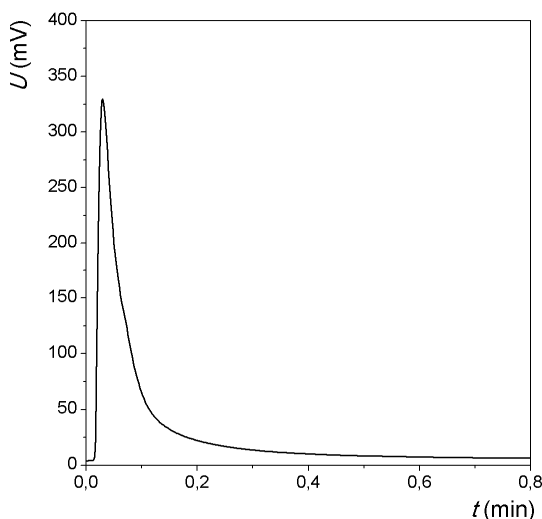
Důkaz vysokého rozsahu transformace postranních ethynylových skupin je ukázán na Obr. 3, na kterém je IR spektrum termicky modifikovaného poly(1,4-DEB). Jak je z tohoto spektra patrné, intenzita signálu trojných vazeb (pásky při 3200 cm⁻¹ a při 2100 cm⁻¹) je velice nízká v porovnání se signály na Obr. 2. Termicky zpracovaný poly(1,4-DEB) bude dále v práci označován jako poly(1,4-DEBT).



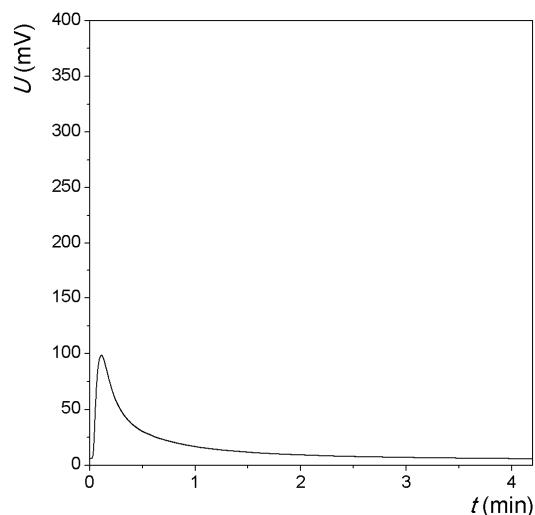
Obr. 3 IR spektrum poly(1,4-DEBT) připraveného termickou modifikací poly(1,4-DEB).

4.2 Charakterizace poly(1,4-DEB) pomocí IGC

V rámci této kapitoly je popisována IGC charakterizace termicky nezpracovaného poly(1,4-DEB). Na Obr. 4 a 5 jsou pro ukázkou uvedeny chromatografické záznamy píků dvou testovacích látek (pentanu a heptanu) na poly(1,4-DEB) při teplotě 90 °C.



Obr. 4 Chromatografický záznam pentanu při teplotě 90 °C na poly(1,4-DEB).



Obr. 5 Chromatografický záznam heptanu při teplotě 90 °C na poly(1,4-DEB).

Jak již bylo řečeno v experimentální části (kapitola 3.3.3), naměřené chromatogramy byly vyhodnocovány cestou určení maxima profilu neboli retenčního času t_R testovacích látek. Je známo, že při práci s pevnými materiály se testovací látky chovají jako adsorbenty, které vykazují téměř vždy asymetrické píky. V našem případě k této asymetrii píků přispívá především rozměrová a tvarová nehomogenita částic stacionární fáze kolony.

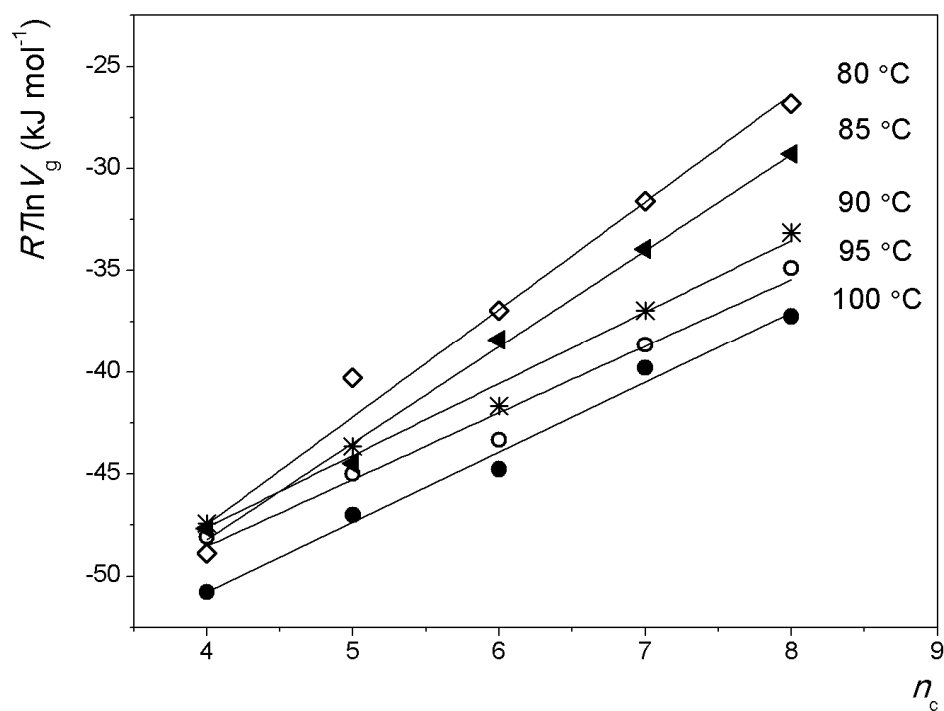
4.2.1 Sorpční Gibbsova energie

Sorpční Gibbsovy energie pro vybrané testovací látky a *n*-alkany byly určeny z retenčních dat podle rovnice (5). Jelikož byl vždy daný výsledek získán minimálně ze tří hodnot primárních výstupů metody, jsou v Tab. 3 kromě výsledných hodnot sorpčních Gibbsových energií látek uvedeny i směrodatné odchylky měření (SD).

Tab. 3 Sorpční Gibbsovy energie ΔG_{sp}^0 (včetně směrodatných odchylek SD) v kJ mol⁻¹ všech testovacích látek na poly(1,4-DEB)

Testovací látka	$\Delta G_{sp}^0 \pm \text{SD}$ [kJ mol ⁻¹]				
	80°C	85°C	90°C	95°C	100°C
Butan	51,3 ± 0,0	50,1 ± 0,8	49,9 ± 0,7	50,6 ± 0,7	53,3 ± 0,0
Pentan	42,7 ± 0,2	46,9 ± 0,0	46,1 ± 0,4	47,5 ± 0,2	49,6 ± 0,8
Hexan	39,4 ± 0,0	40,8 ± 0,1	44,1 ± 0,0	45,8 ± 0,1	47,3 ± 0,4
Heptan	34,0 ± 0,0	36,4 ± 0,1	39,4 ± 0,1	41,2 ± 0,0	42,3 ± 0,0
Oktan	29,2 ± 0,0	31,7 ± 0,0	35,6 ± 0,2	37,4 ± 0,0	39,8 ± 0,1
Isopentan	46,2 ± 0,3	50 ± 5	47,3 ± 0,6	49,6 ± 0,9	53,3 ± 0,0
Isohexan	41,5 ± 0,0	45,0 ± 0,0	45,5 ± 0,3	47,8 ± 0,7	50,6 ± 0,0
Dichlormethan	37,8 ± 0,0	38,7 ± 0,1	41,2 ± 0,0	42,1 ± 0,0	44,3 ± 0,2
Chloroform	36,9 ± 0,1	38,8 ± 0,1	41,4 ± 0,2	42,2 ± 0,3	44,3 ± 0,0
Tetrachlorethylen	31,0 ± 0,1	32,8 ± 0,1	33,8 ± 0,2	35,5 ± 0,1	36,9 ± 0,1
Benzen	34,6 ± 0,1	36,5 ± 0,1	38,5 ± 0,1	39,6 ± 0,1	41,8 ± 0,1
Diethylether	39,7 ± 0,2	41,2 ± 0,1	42,8 ± 0,4	43,6 ± 0,1	46,0 ± 0,3
Diisopropylether	39,9 ± 0,1	41,5 ± 0,2	43,7 ± 0,4	44,8 ± 0,0	47,8 ± 0,0
Ethylacetát	33,6 ± 0,0	34,6 ± 0,1	36,3 ± 0,1	38,4 ± 0,1	39,6 ± 0,1
Tetrahydrofuran	34,0 ± 0,0	36,5 ± 0,1	38,3 ± 0,0	40,2 ± 0,1	42,7 ± 0,2
1-Hexen	39,5 ± 0,1	40,8 ± 0,1	43,3 ± 0,2	44,7 ± 0,5	45,9 ± 0,0

Vynesením závislosti $RT \ln V_g$ na počtu uhlíkových atomů řady *n*-alkanů při všech pracovních teplotách byly získány přímky (Obr. 6), jejichž směrnice odpovídají sorpční Gibbsově energii methylenové skupiny $-\Delta G_{CH_2}$ při daných pracovních teplotách, což dále slouží k určení disperzní složky povrchové energie γ_s^d . Hodnoty $-\Delta G_{CH_2}$ jsou uvedeny v Tab. 4.



Obr. 6 Závislost $R7\ln V_g$ na počtu atomů uhlíku (n_c) řady n -alkanů při jednotlivých pracovních teplotách.

Z Obr. 6 je patrné, že s rostoucí teplotou mírně klesá směrnice přímk. Důvodem je snižující se příspěvek interakce CH_2 skupin se stacionární fází.

Tab. 4 Hodnoty $-\Delta G_{\text{CH}_2}$ řady n -alkanů v kJ mol^{-1} pro jednotlivé pracovní teploty

$-\Delta G_{\text{CH}_2} [\text{kJ mol}^{-1}]$				
80°C	85°C	90°C	95°C	100°C
5,3	4,7	3,5	3,3	3,4

4.2.2 Acidobazická složka sorpční Gibbsovy energie polárních látek

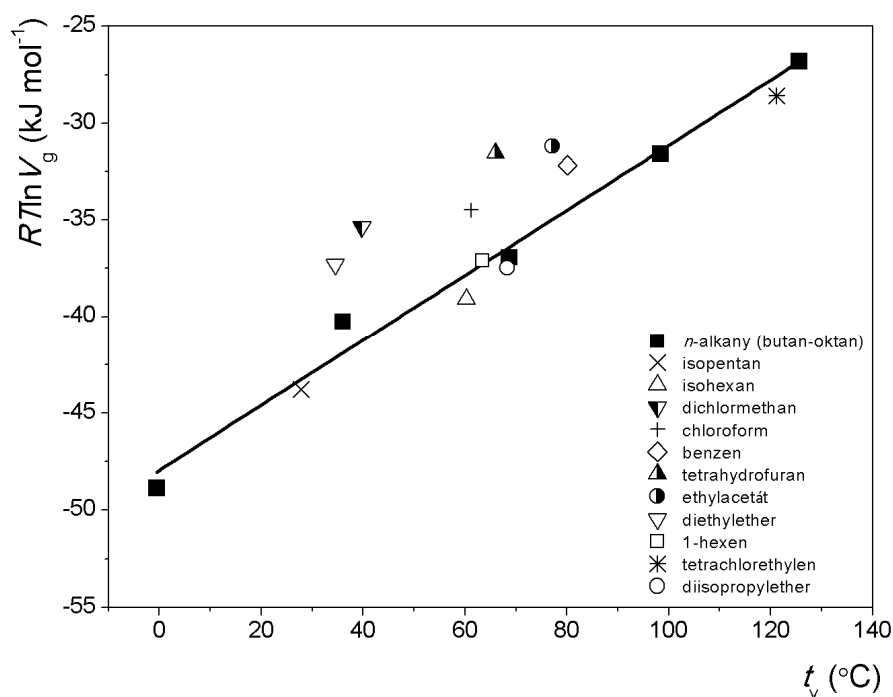
V Tab. 5 jsou uvedeny hodnoty acidobazické složky sorpční Gibbsovy energie $-\Delta G_{sp}^{AB}$ polárních testovacích látek a isoalkanů, které byly vypočteny z rovnice (7). Závislosti $RT \ln V_g$ na teplotách varu (t_v) jednotlivých látek jsou pro všechny pracovní teploty vyneseny v grafech na Obr. 7-11 a hodnoty směrnic příslušných referenčních řad n -alkanů jsou uvedeny v Tab. 6. Z této tabulky je patrné, že směrnice sledovaných závislostí mírně klesají s rostoucí teplotou. S rostoucí teplotou tedy mírně klesá účinnost separace n -alkanů.

Tab. 5 Hodnoty $-\Delta G_{sp}^{AB}$ v kJ mol^{-1} polárních testovaných látek na poly(1,4-DEB)

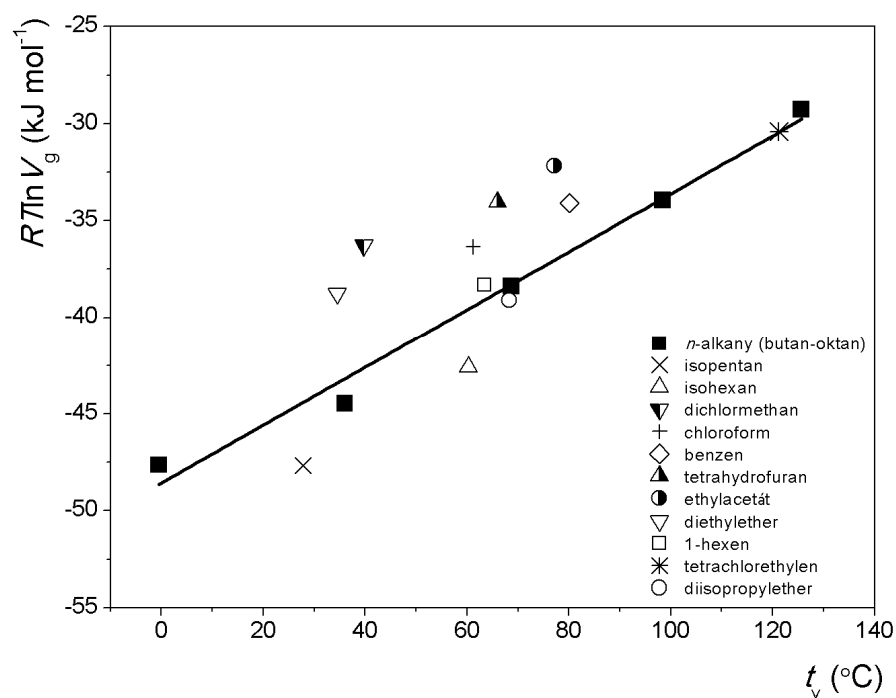
Testovací látka	$-\Delta G_{sp}^{AB} [\text{kJ mol}^{-1}]$				
	80°C	85°C	90°C	95°C	100°C
Isopentan	-0,5	-3,3	0,0	-1,2	-2,8
Isohexan	-1,3	-3,0	-1,9	-2,7	-3,5
Dichlormethan	5,9	6,4	4,7	5,1	4,9
Chloroform	3,2	3,1	2,1	2,7	2,6
Tetrachlorethylen	-1,0	0,1	3,1	3,3	3,6
Benzen	2,3	2,5	2,9	3,4	3,1
Diethylether	4,8	4,6	3,8	4,1	3,8
Diisopropylether	-1,0	-0,7	-1,0	-0,5	-1,6
Ethylacetate	3,8	4,9	5,4	4,9	5,7
Tetrahydrofuran	5,3	4,7	4,7	4,3	3,8
1-Hexen	0,2	0,8	0,0	0,0	0,8

Na základě získaných hodnot $-\Delta G_{sp}^{AB}$ můžeme látky rozdělit do dvou skupin. Do první skupiny patří látky s nižšími hodnotami $-\Delta G_{sp}^{AB}$, tedy látky, které s polymerem poly(1,4-DEB) interagovaly nedisperzními silami slaběji. Jsou to především oba isoalkany, 1-hexen, aromatický uhlovodík benzen a chloroform s tetrachlorethylenem. Poslední dvě látky řadíme mezi Lewisovy kyseliny. Benzen má oproti ostatním uhlovodíkům vyšší hodnotu $-\Delta G_{sp}^{AB}$, což může být způsobeno π - π interakcemi mezi aromatickým jádrem

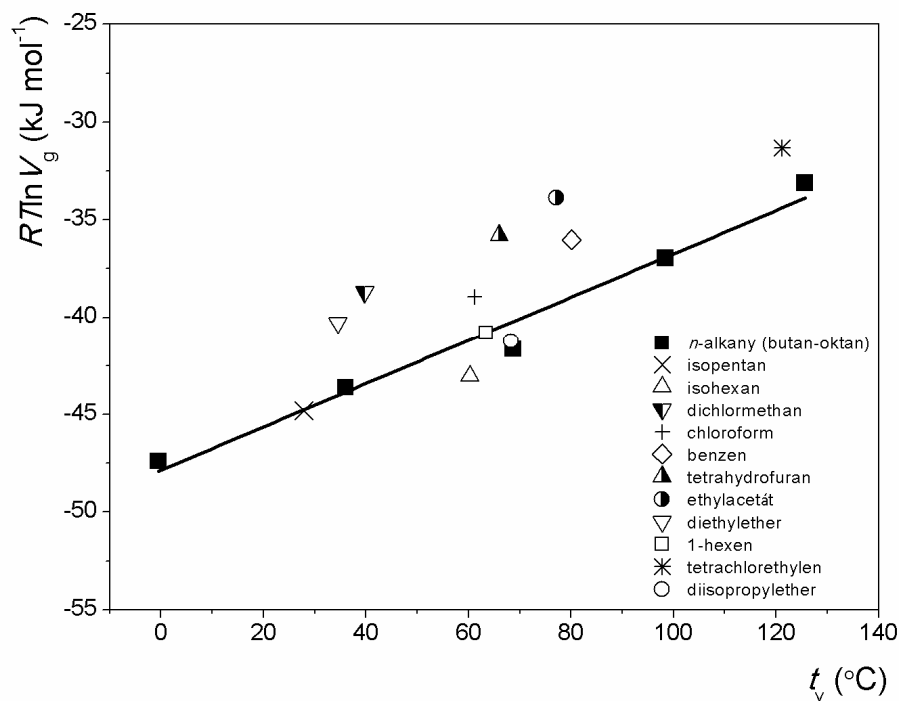
benzenu a π -konjugovaným systémem poly(1,4-DEB). Druhou skupinu tvoří látky s vyššími hodnotami $-\Delta G_{sp}^{AB}$. Patří mezi ně Lewisovy báze tetrahydrofuran, ethylacetát a diethylether. Do této skupiny by měl patřit i diisopropylether, pro který však byla poněkud překvapivě určena nízká hodnota $-\Delta G_{sp}^{AB}$ lišící se výrazně od hodnoty určené pro diethylether. Tuto skutečnost můžeme připsat sterickému efektu isopropylových skupin v molekule diisopropyletheru, který brání interakci kyslíkového atomu s povrchem poly(1,4-DEB). U dichlormethanu, který je Lewisovou kyselinou, se zjevně při interakci s polymerem uplatnily kromě acidobazických interakcí i další síly, což by vysvětlovalo nečekaně vysokou hodnotu $-\Delta G_{sp}^{AB}$. Ze získaných hodnot tedy plyne, že poly(1,4-DEB) interaguje mnohem silněji s Lewisovými bázemi než kyselinami. U analyzovaného polymeru tedy převládá mírně kyselý charakter.



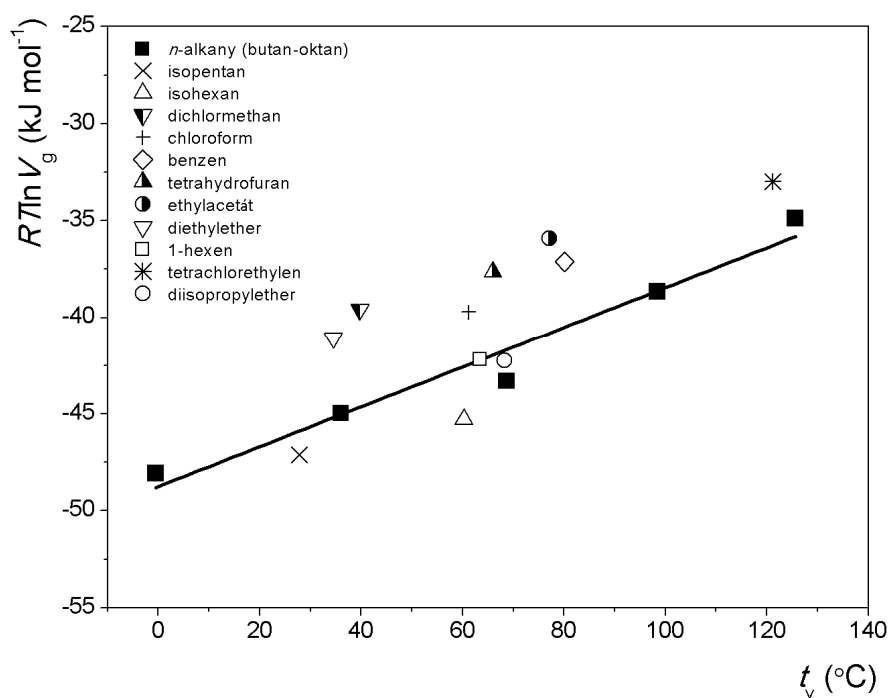
Obr. 7 Závislost $RT \ln V_g$ na teplotě varu (t_v) jednotlivých testovacích látek při teplotě 80 °C pro určení $-\Delta G_{sp}^{AB}$ polárních látek na poly(1,4-DEB).



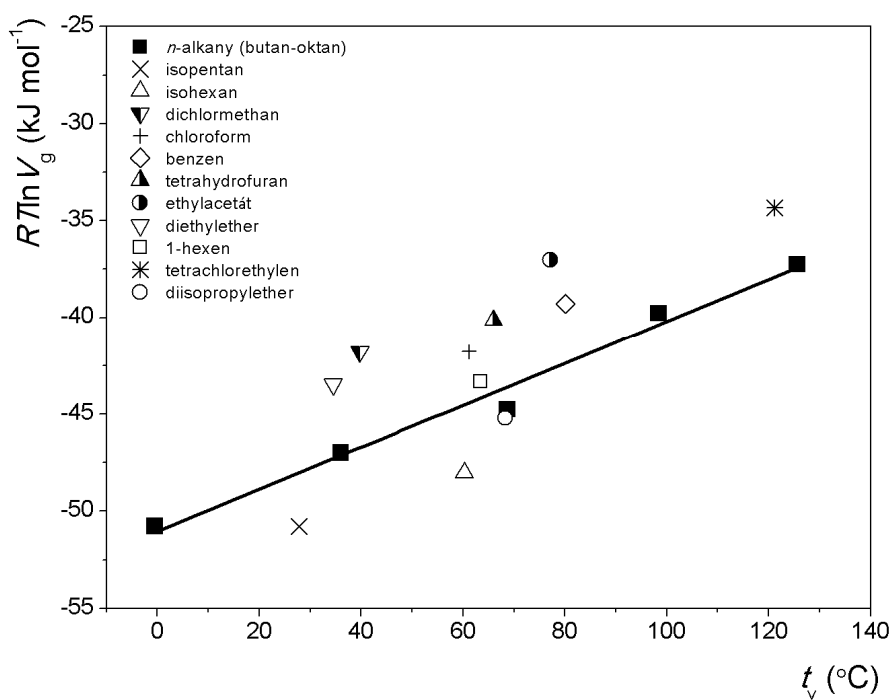
Obr. 8 Závislost $RT\ln V_g$ na teplotě varu (t_v) jednotlivých testovacích látek při teplotě 85 °C pro určení $-\Delta G_{sp}^{AB}$ polárních látek na poly(1,4-DEB).



Obr. 9 Závislost $RT\ln V_g$ na teplotě varu (t_v) jednotlivých testovacích látek při teplotě 90 °C pro určení $-\Delta G_{sp}^{AB}$ polárních látek na poly(1,4-DEB).



Obr. 10 Závislost $RT \ln V_g$ na teplotě varu (t_v) jednotlivých testovacích látek při teplotě 95 °C pro určení $-\Delta G_{sp}^{AB}$ polárních látek na poly(1,4-DEB).



Obr. 11 Závislost $RT \ln V_g$ na teplotě varu (t_v) jednotlivých testovacích látek při teplotě 100 °C pro určení $-\Delta G_{sp}^{AB}$ polárních látek na poly(1,4-DEB).

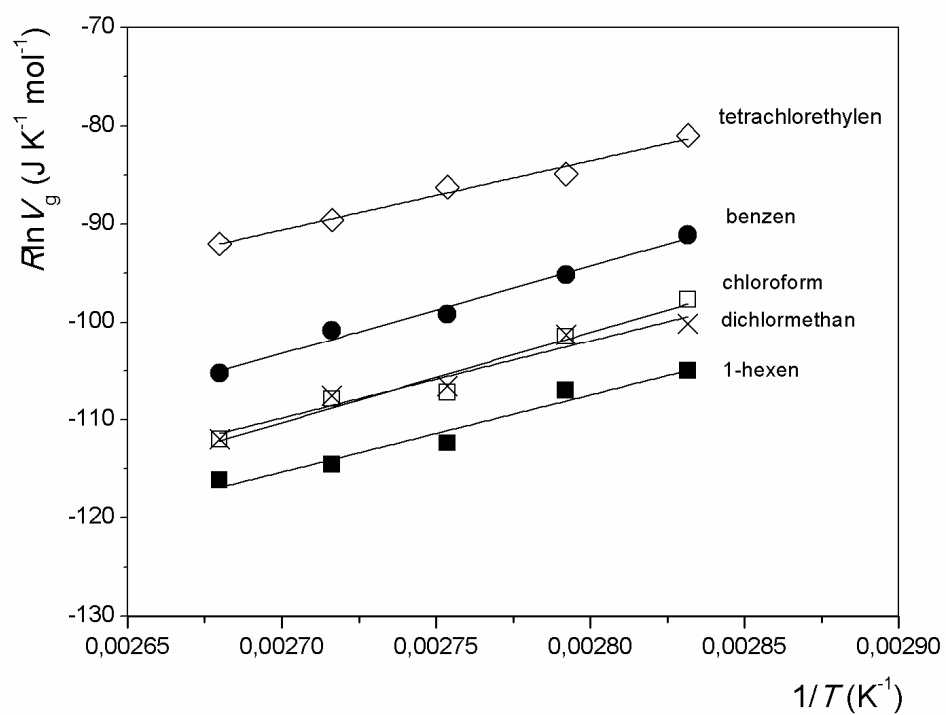
Tab. 6 Hodnoty směrnic referenčních přímek závislostí $RT\ln V_g$ vs. t_v pro řady n -alkanů při všech pracovních teplotách (určení z Obr. 7-11)

t [°C]	směrnice závislosti $RT\ln V_g$ vs. t_v [kJ mol ⁻¹ °C ⁻¹]
80	0,168
85	0,149
90	0,111
95	0,103
100	0,108

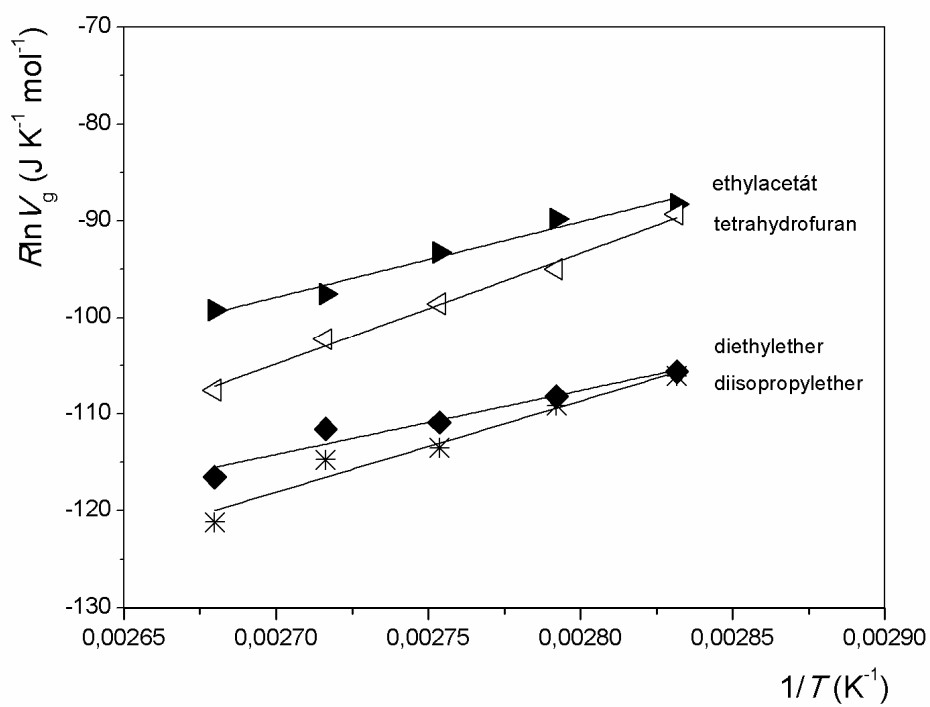
Hodnoty $-\Delta G_{sp}^{AB}$ určitých testovacích látek (isoalkany, tetrachlorethylen, diisopropylether a 1-hexen) se v některých případech ocitly pod referenční přímkou n -alkanů, která představuje příspěvek disperzních interakcí. Tento jev je způsoben přístupem zvolené metody, která jako fyzikální charakteristiku, na jejímž základě dochází k určení jednotlivých složek $-\Delta G_{sp}^0$, bere teplotu varu látek. Teplota varu referenčních látek je brána jako veličina, která je ovlivňována téměř výhradně disperzními silami. Dále pak jsou interakce testovací látky s povrchem polymeru brány jako interakce molekul v kapalném stavu. V důsledku zjednodušení se pak mohou některé látky ocitnout pod referenční přímkou. Protože však v tomto případě bylo záměrem zjistit vzájemné vztahy mezi ΔG_{sp}^0 a ΔG_{sp}^{AB} , byla zvolena tato metoda díky její jednoduchosti a snadné dostupnosti hodnot teploty varu látek.

4.2.3 Sorpční entalpie

Závislosti $R\ln V_g$ testovacích látek na $1/T$ jsou vyneseny v grafech na Obr. 12 a 13. Směrnice lineárních závislostí odpovídají ΔH_{sp}^{exp} (viz. rovnice (8)). Ze získaných dat byly podle rovnice (9) za použití ΔH_{vap} vypočteny hodnoty acidobazických složek sorpčních entalpií jednotlivých analytů ΔH_{sp}^{AB} . Číselné hodnoty ΔH_{sp}^{exp} , ΔH_{sp}^{AB} a ΔH_{vap} vybraných testovacích látek na poly(1,4-DEB) jsou uvedeny v Tab. 7. Získané hodnoty ΔH_{sp}^{AB} byly základem pro výpočet konstant charakterizujících acidobazické chování polymeru poly(1,4-DEB) v kapitole (4.2.5).



Obr. 12 Závislost $R\ln V_g$ na $1/T$ pro určení sorpčních tepel vybraných látek na poly(1,4-DEB).

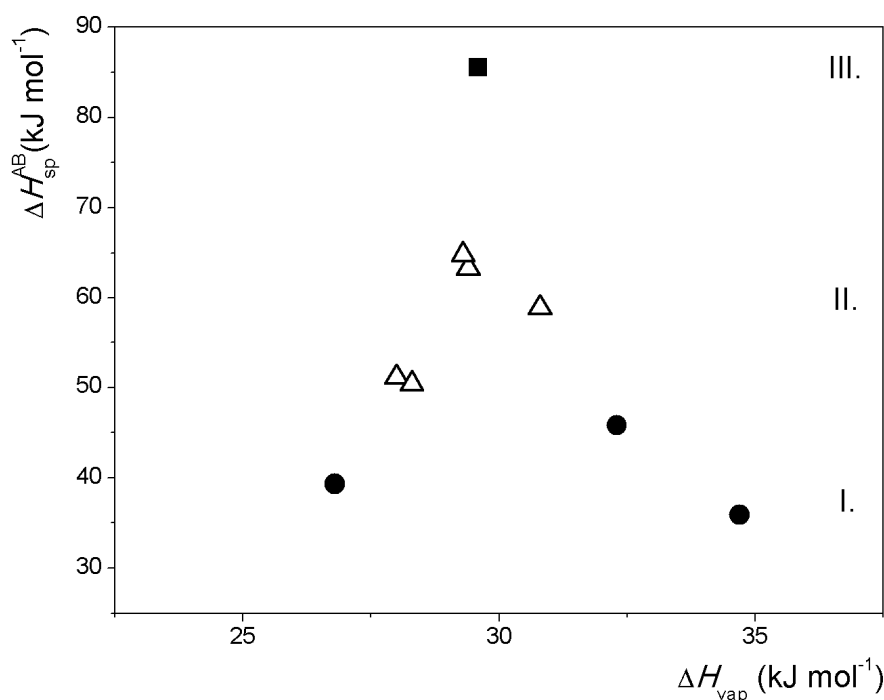


Obr. 13 Závislost $R\ln V_g$ na $1/T$ pro určení sorpčních tepel vybraných látek na poly(1,4-DEB).

Tab. 7 Hodnoty ΔH_{vap} , $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{exp}}$ a $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$ v kJ mol^{-1} vybraných testovacích látek na poly(1,4-DEB)

Analyt	ΔH_{vap}	$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{exp}}$	$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$
Dichlormethan	28,0	79,1	51,1
Chloroform	29,4	92,6	63,3
Tetrachlorethylen	34,7	70,6	35,9
Benzen	30,8	89,7	58,9
Diethylether	26,8	66,0	39,3
Diisopropylether	29,3	94,1	64,8
Ethylacetát	32,3	78,1	45,8
Tetrahydrofuran	29,6	115,1	85,5
1-Hexen	28,3	78,7	50,4

Ze srovnání hodnot ΔH_{vap} a $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$ pro jednotlivé testovací látky vyplývá, že můžeme tyto látky rozdělit do tří skupin. V první (I.) skupině jsou látky, které mají za těchto podmínek ekvivalentní příspěvek ΔH_{vap} a $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$. Můžeme sem zařadit tetrachlorethylen, diethylether a ethylacetát. Do druhé (II.) skupiny patří látky, které mají oproti ΔH_{vap} zhruba dvojnásobnou hodnotu $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$. Jsou to chloroform, benzen, diisopropylether, dichlormethan a 1-hexen. Třetí (III.) skupinu tvoří tetrahydrofuran, jehož hodnota $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$ je zhruba trojnásobkem hodnoty ΔH_{vap} . Pro názornost byl sestrojen graf korelace těchto dvou veličin (Obr. 14).



Obr. 14 Korelace veličin ΔH_{vap} a $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$ znázorňující rozřazení vybraných testovacích látek do tří skupin:

- I. skupina – látky se srovnatelnými hodnotami ΔH_{vap} a $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$,
- II. skupina – látky se zhruba dvojnásobnou hodnotou $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$ oproti ΔH_{vap} ,
- III. skupina – látka se zhruba trojnásobnou hodnotou $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$ oproti ΔH_{vap} .

Na Obr. 14 můžeme pozorovat, že testovací látky diethylether a ethylacetát (patřící do I. skupiny) a tetrahydrofuran (tvořící III. skupinu) vykazují buď extrémně nízké hodnoty (diethylether a ethylacetát) nebo extrémně vysokou hodnotu (tetrahydrofuran). Nicméně jak plyne z Tab. 5 (kapitola 4.2.2), všechny tyto tři diskutované látky vykazují vyšší hodnoty $-\Delta G_{\text{sp}}^{\text{AB}}$. Je tedy nutno konstatovat, že hodnoty $-\Delta G_{\text{sp}}^{\text{AB}}$ jsou v případě těchto tří látek různou měrou ovlivněny příspěvkem entropického členu.

Polární interakce, kvantifikované jednou úhrnnou číselnou hodnotou ($\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$), mohou obsahovat několik příspěvků k celkové interakci: například elektrostatické interakce parciálních částí molekul, interakce mezi permanentními a indukovanými dipóly a π - π interakce. Ze zjištěných hodnot $\Delta H_{\text{sp}}^{\text{AB}}$ ani ze struktury jednotlivých testovacích látek nelze odvodit velikost jednotlivých příspěvků.

4.2.4 Schreiberovo donorové a akceptorové číslo

Hodnoty Schreiberova donorového a akceptorového čísla spolu s acidobazickým indexem K poly(1,4-DEB) pro dané pracovní teploty, které byly zjištěny z naměřených dat pomocí vztahů (10), (11) a (12), jsou uvedeny v Tab. 8.

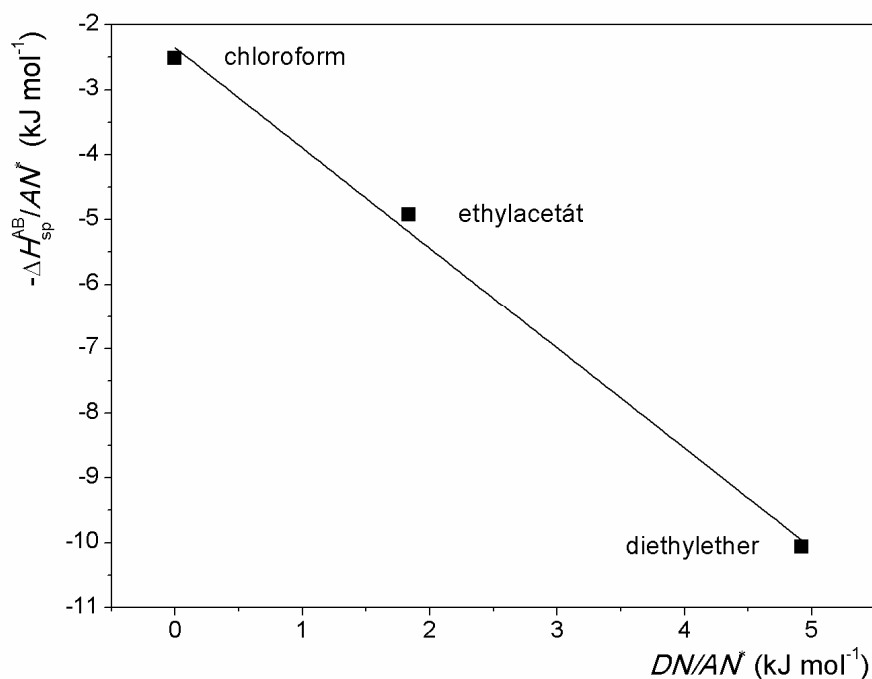
Tab. 8 Hodnoty DN_{HPS} , AN_{HPS} a K pro poly(1,4-DEB)

t [°C]	DN_{HPS}	AN_{HPS}	K
80	3,0	6,1	-3,1
85	2,8	4,8	-2,0
90	2,0	4,8	-2,8
95	2,4	4,1	-1,6
100	2,3	3,4	-1,0

Vzhledem k získaným záporným hodnotám indexu K je patrné, že u polymeru poly(1,4-DEB) převažuje mírně kyselé charakter. Se vzrůstající teplotou DN_{HPS} klesá mírně, zatímco hodnota AN_{HPS} klesá výrazněji. Promítnutí těchto závislostí do acidobazického indexu K ukazuje, že se mírně kyselé charakter polymeru se zvyšující se teplotou ztrácí. Tato metoda využívá k popisu acidity pouze jedinou Lewisovu bázi (tetrahydrofuran) a jedinou Lewisovu kyselinu (chloroform), jak je uvedeno v kapitole 2.3.3.1.

4.2.5 Akceptorová a donorová konstanta podle Saint-Floura a Papirera

Z přímkové závislosti $-\Delta H_{sp}^{AB}/AN^*$ vs. DN/AN^* na Obr. 15 byly zjištěny hodnoty konstant K_A a K_D (K_A jako směrnice a K_D jako úsek přímky). Hodnoty jsou uvedeny v Tab. 9. Z porovnání těchto konstant vyplývá, že $K_A > K_D$, což svědčí o převažujícím kyselém charakteru poly(1,4-DEB). Tím se také potvrzuje výsledek získaný předchozí metodou podle H. P. Schreibera. Metoda podle Saint-Floura a Papirera využívá k popsání acidity vzorku trojici vybraných Lewisových kyselin a zásad, tudíž by výsledky dosažené jejím prostřednictvím měly být méně ovlivněné působením jiných interakcí než výsledky získané metodou podle H. P. Schreibera.



Obr. 15 Závislost $-\Delta H_{sp}^{AB}/AN^*$ na DN/AN^* pro určení konstant K_A a K_D na poly(1,4-DEB).

Tab. 9 Hodnoty konstanty K_A a konstanty K_D v kJ mol⁻¹ určené metodou podle Saint-Floura a Papirera na základě závislosti z Obr. 15

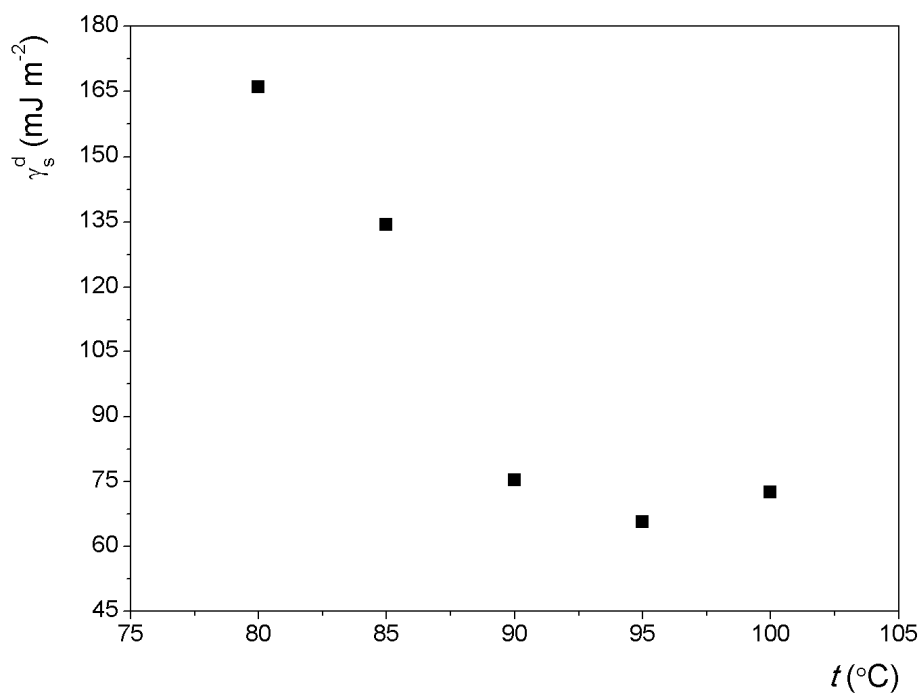
Polymer	K_A	K_D [kJ mol ⁻¹]
poly(1,4-DEB)	-1,55	-2,35

4.2.6 Disperzní složka povrchové energie

Jak již bylo uvedeno v kapitole (4.2.1), směrnice lineálních závislostí $RT \ln V_g$ na n_c řady n -alkanů jsou rovny sorpční Gibbsově energii methylenové skupiny $-\Delta G_{CH_2}$ při dané pracovní teplotě. Podle rovnice (18) byly pro poly(1,4-DEB) určeny disperzní složky povrchové energie γ_s^d při všech pracovních teplotách. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 10 a taktéž v závislosti na pracovních teplotách vyneseny do grafu na Obr. 16.

Tab. 10 Hodnoty γ_s^d pro poly(1,4-DEB) v závislosti na pracovní teplotě

t [°C]	γ_s^d [mJ m ⁻²]
80°C	166
85°C	134
90°C	75,3
95°C	65,6
100°C	72,5



Obr. 16 Závislost γ_s^d na pracovní teplotě pro poly(1,4-DEB).

Velikost γ_s^d s rostoucí teplotou výrazně klesá. Ze získaných hodnot je zřejmé, že poly(1,4-DEB) patří mezi materiály s vysokou povrchovou energií, jejíž hodnota je mnohem větší oproti klasickým nevodivým polymerům (viz. Tab. 11).

Tab. 11 Porovnání hodnot γ_s^d pro poly(1,4-DEB) s hodnotami některých nevodivých polymerů

Polymer	t [°C]	γ_s^d [mJ m ⁻²]	Reference
poly(1,4-DEB)	85	134	tato práce
polyvinylchlorid	50	32,4	[39]
poly(styren-co-butadien)	85	15,0	[40]

4.3 IGC analýza termicky změněného poly(1,4-DEBT)

Dá se předpokládat, že místem slabé kyselosti polymeru poly(1,4-diethynylbenzen)u je acetylenický vodík na nezreagovaných postranních ethynylech (Schéma 9). Elektrony vazeb na volných ethynylových skupinách se totiž snaží zapojit do konjugace vedlejší fenylenové skupiny a tím je vazba mezi vodíkem a uhlíkem v ethynylové skupině ochuzena o elektrony a na vodíku vzniká parciální kladný náboj.

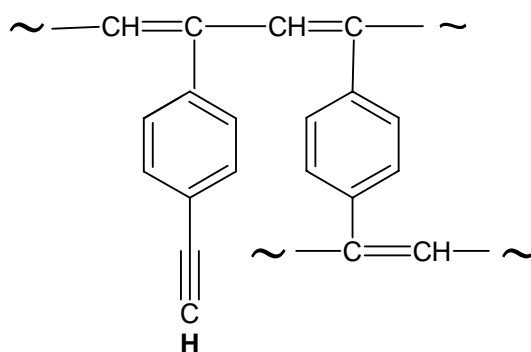


Schéma 9 Předpokládaná struktura poly(1,4-DEB) s volnou ethynylovou skupinou.

S cílem potvrdit tuto představu byla provedena termická modifikace poly(1,4-DEB), jak je uvedeno v kapitole (4.1.2). Touto termickou modifikací došlo k výraznému poklesu obsahu volných postranních ethynylových skupin v polymeru za vzniku PhBEYPh spojek. Struktura termicky modifikovaného polymeru poly(1,4-DEBT) je uvedena na str. 35 (Schéma 8). Takto modifikovaný polymer byl charakterizován metodou IGC při teplotě 90 °C s cílem určit hodnoty Schreiberova donorového a akceptorového čísla (DN_{HPS} a AN_{HPS}) a hodnotu indexu K . Tyto hodnoty byly porovnány s výsledky měření na nemodifikovaném polymeru při pracovní teplotě 90 °C (viz. Tab. 12).

Tab. 12 Hodnoty DN_{HPS} , AN_{HPS} a K pro oba polymery při pracovní teplotě 90 °C

	DN_{HPS}	AN_{HPS}	K
poly(1,4-DEB)	2,0	4,8	-2,8
poly(1,4-DEBT)	2,4	2,5	0,0

Z hodnot uvedených v Tab. 12 je patrné, že termickou modifikací dochází ke ztrátě mírně kyselého charakteru poly(1,4-DEB). Potvrzuje se tak předpoklad, že za mírně kyselý charakter polymeru jsou zodpovědné volné ethynylové skupiny, jejichž značné množství je při termické modifikaci transformováno za vzniku PhBEYPh struktur.

5 ZÁVĚŘ

Řetězovou koordinační polymerizací 1,4-diethynylbenzenu v prostředí rozpouštědla tetrahydrofuranu a s použitím [Rh(NBD)acac] jako katalyzátoru byl ve výtěžku 91 % připraven poly(1,4-diethynylbenzen) ve formě nerozpustné polymerní sítě, ve které jsou konjugované poly(fenylacetylen)ové řetězce navzájem propojeny 1,4-fenylenovými spojkami.

Bylo studováno chování řady testovacích látek při interakcích s připraveným poly(1,4-diethynylbenzen)em v prostředí inverzní plynové chromatografie (IGC). Na základě retenčních dat byly zjištěny hodnoty sorpčních Gibbsových energií, sorpčních entalpií a jejich acidobazických a disperzních složek. Ze získaných hodnot ΔG_{sp}^{AB} jednotlivých testovacích látek vyplývá, že poly(1,4-diethynylbenzen) interaguje ochotněji s Lewisovými bázemi než s Lewisovými kyselinami. Ze zjištěných hodnot ΔH_{sp}^{AB} vybraných testovacích látek byly pro poly(1,4-diethynylbenzen) vypočteny hodnoty konstanty akceptorové interakce K_A a konstanty donorové interakce K_D podle Saint-Floura a Papirera. Zjištěná relace mezi těmito konstantami ($K_A > K_D$) řadí poly(1,4-diethynylbenzen) mezi materiály, u kterých převažuje kyselý charakter. Z primárních retenčních dat byly určeny hodnoty Schreiberova donorového a akceptorového čísla (DN_{HPS} a AN_{HPS}) a z nich byla zjištěna hodnota acidobazického indexu K studovaného polymeru. Touto metodou bylo potvrzeno, že poly(1,4-diethynylbenzen) je materiál s mírně kyselým charakterem, přičemž s rostoucí pracovní teplotou (od 80 do 100 °C) tato mírná kyselost klesá.

Výpočtem hodnot disperzních složek povrchové energie bylo ověřeno, že poly(1,4-diethynylbenzen) patří mezi materiály s vysokou povrchovou energií. Povrchová energie poly(1,4-diethynylbenzen)u s rostoucí pracovní teplotou klesá.

Metodou IR spektroskopie bylo prokázáno, že studovaný poly(1,4-diethynylbenzen) obsahuje ve své struktuře nezanedbatelné množství nezreagovaných ethynylových skupin navázaných na postranní fenylly. Dá se tedy předpokládat, že za mírně kyselý charakter polymeru určený metodou IGC jsou zodpovědné acetylenické vodíky těchto volných ethynylových skupin.

Vystavením poly(1,4-diethynylbenzen)u teplotě 300 °C po dobu 3 hodin v proudu dusíku došlo k jeho termické modifikaci. IR spektrum takto změněného polymeru ukázalo, že při termické modifikaci došlo k téměř kvantitativní transformaci volných ethynylových skupin pravděpodobně za vzniku fenylene-butenyn-fenyleneových spojek podílejících se (vedle spojek 1,4-fenyleneových) na propojování polymerních řetězců. Metodou IGC bylo poté zjištěno, že v důsledku termické modifikace došlo ke ztrátě mírně kyselého charakteru polymeru.

Ukázalo se, že metoda inverzní plynové chromatografie (IGC) může být s úspěchem aplikována k charakterizaci nových polymerních sítí odvozených od substituovaných polyacetylenů.

LITERATURA

- [1] Saunders, B. R.; Fleming, R. J.; Murray, K. S.: *Chem. Mater.* 1995, **7**, 1082.
- [2] Prokeš, J.; Nešpůrek, S.; Stejskal, J.: *Vesmír* 2001, **80**, 35. Dostupné na URL: <<http://www.vesmir.cz/clanek/vodive-polymery>> [cit. 3.3.2011]
- [3] Sedláček, J.: Habilitační práce. UK v Praze, PřF, Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, 2009.
- [4] Vojnar, A.: Diplomová práce. UK v Praze, PřF, Katedra analytické chemie, 1997.
- [5] Dvořáková, G.: Bakalářská práce. UK v Praze, PřF, Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, 2003.
- [6] Balcar, H.; Sedláček, J.; Zedník, J.; Vohlídal, J.; Blechta, V.: Ring Opening Metathesis Polymerization and Related Chemistry, NATO Science series, Khosravi, E.; Szymanska-Buzar, T. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002, **56**, 417.
- [7] Lai, L. M.; Lam, J. W. Y.; Qin, A. J.; Dong, Y. Q.; Tang, B. Z.: *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, 111128.
- [8] Yin, S. C.; Xu, H. Y.; Su, X. Y.; Li, G.; Song, Y. L.; Lam, J.; Tang, B. Z.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, **44**, 2346.
- [9] Hua, J. L.; Lam, J. W. Y.; Dong, H. C.; Wu, L. J.; Wong, K. S.; Tang, B. Z.: *Polymer* 2006, **47**, 18.
- [10] Sakaguchi, T.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T.: *J. Membr. Sci.* 2006, **280**, 720.
- [11] Zhao, H. C.; Sanda, F.; Masuda, T.: *Polymer* 2006, **47**, 2596.
- [12] Sakaguchi, T.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Freeman, B. D.; Masuda, T.: *Macromolecules* 2005, **38**, 8327.
- [13] Nagai, K.; Masuda, T.; Nakagawa, T.; Freeman, B. D.; Pinnau, I.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 721.
- [14] Ducháček, V.: Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2006. Dostupná na URL: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/001.html> [cit. 4.3.2011]
- [15] Cooper, A. I.: *Adv. Mater.* 2009, **21**, 1291.

- [16] Jiang, J. X.; Su, F.; Niu, H.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I.: *Chem. Commun.* 2008, 486.
- [17] Jiang, J. X.; Trewin, A.; Su, F.; Wood, C. D.; Niu, H.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I.: *Macromolecules* 2009, **42**, 2658.
- [18] Dritsas, G. S.; Karatasos, K.; Panayiotou, C.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2008, **46**, 2166.
- [19] Polese, A.; Mio, C.; Bertucco, A.: *J. Chem. Eng. Data* 1999, **44**, 839.
- [20] Al-Ghamdi, A.; Al-Saigh, Z. Y.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2000, **38**, 1155.
- [21] Galdamez, J. R.; Serna, L. V.; Duda, J. L.; Danner, R. P.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2007, **45**, 2071.
- [22] Zou, Q. C.; Wu, L. M.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2007, **45**, 2015.
- [23] Boukerma, K.; Piquemal, J. Y.; Chehimi, M. M.; Mravcakova, M.; Omastova, M.; Beaunier, P.: *Polymer* 2006, **47**, 569.
- [24] Novák, J.: *Chem. listy* 1987, **72**, 1043.
- [25] Fowkes, F. M.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 1990, **4**, 669.
- [26] Lloyd, D. R.; Ward, T. C.; Schreiber, H. P.; Pizaña, C. C.: *Inverse Gas Chromatography. Characterization of polymers and other materials.* ACS Symposium Series 391, American Chemical Society, Washington DC, 1989.
- [27] Sawyer, D. T.; Brookman, D. J.: *Anal. Chem.* 1968, **40**, 1847.
- [28] Littlewood, A. B.: *Gas chromatography*, 2. ed., Academic press, New York, 1969.
- [29] Pigois-Landureau, E.; Chehimi, M. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **49**, 183.
- [30] Schreiber, H. P.; Viau J.-M.; Fetoui, A.; Deng, Z.: *Polym. Eng. Sci.* 1990, **30**, 263.
- [31] Saint-Flour, C.; Papirer, E.: *J. Colloid. Interface Sci.* 1983, **91**, 69.
- [32] Schreiber, H. P.; Panzer, U.: *Macromolecules* 1992, **25**, 3633.
- [33] Gutmann, V.: *The donor-acceptor approach to molecular interactions*, Plenum Press, New York, 1978.
- [34] Seiffert, B.; Eleli-Letsango, J.; Jada, A.; Papirer, E.: *Colloids Surf., A* 1994, **92**, 107.
- [35] Rodriguez, M. A.; Rubio, J.; Rubio, F.; Liso, M. J.; Oteo, J. L.: *Clays Clay Miner.* 1997, **45**, 5, 670.
- [36] Zhao, J. Ch.; Zhang, Y. K.; Zhang, Y. F.; Guo, Z. A.; Han, B.; Fan, G. N.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **109**, 4049.

- [37] Vohlídal, J.; Julák, A.; Štulík, K.: Chemické a analytické tabulky, Grada Publishing, Praha, 1999.
- [38] Conder, J. R.; Young, C. L.: Physicochemical Measurement by Gas Chromatography, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1979, 431.
- [39] Slimane, A. B.; Boukerma, K.; Chabut, M.; Chehimi, M. M.: *Colloids Surf., A* 2004, **240**, 45.
- [40] Mukhopadhyay, P.; Schreiber, H. P.: *Macromolecules* 1999, **26**, 6391.